

N° D'ORDRE :

249.

H. F. u. f. 167. (8, 2)
THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

POUR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. SCHÜTZENBERGER,

Docteur en médecine, licencié ès sciences physiques, agrégé de chimie de la Faculté de médecine de Strasbourg, professeur de chimie à l'école supérieure des sciences et à l'école professionnelle de Mulhouse.

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LES SUBSTITUTIONS DES ÉLÉMENTS ÉLECTRONÉGATIFS AUX MÉTAUX DANS LES SELS, ET SUR LES COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES ENTRE EUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DE PHYSIQUE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 mai 1863 devant la Commission d'examen.

MM. DUMAS, *Président.*

BALARD,

P. DESAINS,

} *Examineurs.*

STRASBOURG,
TYPOGRAPHIE DE G. SILBERMANN,

PLACE SAINT-THOMAS. 3.

1863.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE ,

ANCIEN MAIRE DE LA VILLE DE STRASBOURG ET PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE DROIT.

M. P. SCHÜTZENBERGER.

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Doyen	MILNE EDWARDS, Professeur.	Zoologie, Anatomie, Physiologie.
Professeur honoraire .	PONCELET.	
	DUMAS	Chimie.
	N.	Physique.
	DELAFOSSÉ	Minéralogie.
	BALARD	Chimie.
	LEFÉBURE DE FOURCY . .	Calcul différentiel et intégral
	CHASLES	Géométrie supérieure.
	LE VERRIER	Astronomie.
	DUHAMEL	Algèbre supérieure.
Professeurs	LAMÉ	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY	Mécanique physique.
	CL. BERNARD	Physiologie générale.
	P. DESAINS	Physique.
	LIOUVILLE	Mécanique rationnelle.
	HÉBERT	Géologie.
	PUISEUX	Astronomie.
	DUCHARTRE	Botanique.
	N.	Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
Agrégés	BERTRAND	} Sciences mathématiques.
	J. VIELLE	
	PELIGOT	
Secrétaire	E. PREZ-REYNIER.	

THÈSE DE CHIMIE.

ESSAI

sur

LES SUBSTITUTIONS DES ÉLÉMENTS ÉLECTRONÉGATIFS

AUX MÉTAUX DANS LES SELS

ET SUR

LES COMBINAISONS DES ACIDES ANHYDRES ENTRE EUX.

I. Exposé et théorie ¹.

J'ai réuni dans ce travail l'ensemble de mes recherches sur les substitutions des éléments électronégatifs aux métaux dans les sels, et sur les combinaisons des acides anhydres entre eux. Ces recherches ont fait l'objet de divers mémoires présentés depuis deux ans à l'Académie des sciences; elles n'ont paru qu'en résumé dans les comptes rendus, sans l'appui des analyses. Je crois mon travail assez avancé aujourd'hui pour qu'il soit utile de publier le détail de mes expériences.

La connaissance des phénomènes de substitution et la théorie des types, qui en est une conséquence, ont certainement plus

¹ Dans l'exposé de mes recherches je me servirai de la notation unitaire et des poids atomiques de GERHARDT: C = 12 — O = 16 — S = 32 — H = 1. Ils sont assez généralement en usage aujourd'hui pour qu'il me soit permis de les adopter sans discuter mon choix. — Les formules écrites dans l'ancienne notation seront marquées du signe (a. n.).

que toute autre vue contribué au rapide et remarquable développement de la chimie moderne.

Cette théorie a été pour la première fois formulée par M. DUMAS, qui s'exprime ainsi dans un mémoire lu à l'Académie des sciences, le 13 janvier 1834.

« Le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps et de le remplacer atome par atome. »

Plus tard, après l'importante découverte de l'acide trichloracétique, il donna à la loi des substitutions sa véritable signification, en montrant que le corps modifié garde son type chimique et que l'élément substitué joue le même rôle que l'hydrogène éliminé.

Un type chimique est caractérisé par un nombre déterminé d'atomes groupés de la même manière et par un ensemble de propriétés générales qu'on peut appeler typiques.

Les différents genres de sels sont des exemples frappants de types chimiques; dans un nitrate, un acétate, nous retrouvons toutes les conditions essentielles d'un type, même nombre d'atomes et même groupement qui ressort de l'analogie de propriétés.

En considérant les sels comme des types secondaires et en les rattachant tous à un type plus général, l'eau, on n'a fait qu'étendre l'idée primitive. On a vu qu'à côté des propriétés spéciales à chaque classe de sels, il se trouve des caractères communs qui permettent de les regarder tous comme dérivés d'une molécule d'eau simple ou plusieurs fois condensée, dans laquelle la moitié de l'hydrogène est remplacée par un radical mono-, bi- ou triatomique électronégatif déterminant l'espèce du type salin, tandis que l'autre moitié subsiste ou se remplace par des radicaux métalliques. Cette dernière moitié représente l'hydrogène basique ou l'élément éminemment mobile du sel.

L'ensemble des propriétés de l'acide trichloracétique est une preuve que la substitution chlorée porte uniquement sur les trois atomes d'hydrogène du radical acétyle; il en est de même pour toutes les substitutions chlorées, bromées, iodées, nitrées, qui ont été effectuées avec succès sur un si grand nombre de composés divers; l'expérience montre toujours dans ce cas que c'est au radical que s'attaque l'élément halogène, et non à l'hydrogène resté disponible dans le type élémentaire auquel se rattache le composé.

D'un autre côté, l'hydrogène basique d'un sel ou de l'acide correspondant se laisse très-facilement échanger contre un métal, un radical d'alcool ou en général un radical électropositif, tandis qu'il ne peut que plus difficilement céder sa place à un radical électronégatif.

Cependant GERHARDT, par sa belle découverte des acides organiques anhydres, et surtout des anhydrides mixtes, est arrivé par double décomposition à remplacer l'hydrogène basique d'un sel par des radicaux d'acides.

Le but que je me suis proposé en entreprenant mes recherches a été de pénétrer plus profondément dans la voie frayée par ces premières découvertes; j'ai voulu m'assurer s'il ne serait pas possible de substituer des corps simples, tels que le chlore, le brome, l'iode éminemment électronégatifs, au métal d'un type salin; en d'autres termes, j'ai voulu préparer ce que j'appellerai provisoirement des sels de chlore, de brome, d'iode comparables par leur constitution aux sels métalliques correspondants.

Peu d'efforts fructueux avaient été tentés dans cette voie, et je ne connais qu'un seul exemple d'un semblable fait antérieur à mes travaux; je veux parler du fulminate de brome de M. KEKULÉ. En dehors de ce cas tout à fait particulier, on peut encore citer, comme se rattachant au sujet que j'ai abordé, quel-

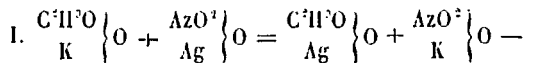
ques combinaisons d'acides minéraux anhydres, qui ont jusqu'à présent très-peu fixé l'attention des chimistes.

Pour-former le genre de combinaisons dont je viens de parler, j'ai dû me placer dans les conditions ordinaires de génération des sels.

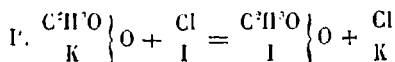
Les circonstances les plus importantes dans lesquelles un sel prend naissance, celles du moins auxquelles les moyens d'action dont je disposais me permettaient de songer, sont:

- 1° La double décomposition effectuée entre un sel et un autre sel, ou un composé binaire;
- 2° La combinaison directe entre l'acide et la base anhydres;
- 3° Le déplacement d'un métal par un autre¹.

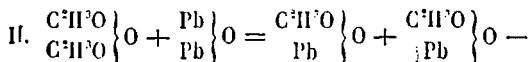
¹ Pour fixer les idées, je résumerai ces trois méthodes par trois équations particulières, en indiquant par trois équations parallèles comment j'ai modifié les réactions pour arriver à la préparation des sels de chlore, de brome et d'iode.



Acétate de potasse. Azotate d'argent. Acétate d'argent. Azotate de potasse.

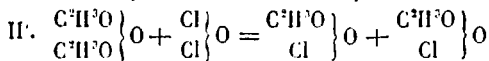


Acétate d'iode.



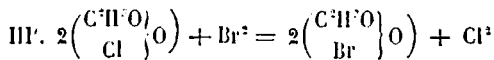
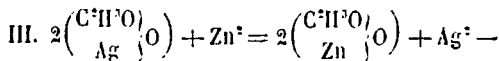
Ac. acét. anhy.

Acétate de plomb.



Oxyde de chlore.

Acétate de chlore.



Acétate de brome.

Ces trois équations résument une grande partie de mon travail; chaque méthode présente des avantages particuliers et des inconvénients pratiques que je chercherai à faire ressortir en quelques mots.

Si l'on parvient, comme le montre l'équation I', à substituer l'iode au potas-

Pour appliquer la double décomposition j'ai fait réagir sur un sel, un acétate par exemple, des composés binaires, tels que le protochlorure d'iode, le chlorure de brome, dans l'espoir de voir le chlore s'emparer du métal et le second élément du composé binaire se substituer au métal dans la molécule du sel.

L'existence de l'acide hypochloreux anhydre ou oxyde de chlore m'a permis d'utiliser le second procédé général et de préparer des sels de chlore par synthèse directe.

Enfin, en mettant ces derniers en présence du brome et de l'iode, dont l'affinité pour l'oxygène est plus forte que celle du

sium, c'est qu'on possède un composé tel que le protochlorure d'iode où l'iode est combiné à un élément plus électronégatif que lui et qui peut s'emparer du métal. Cette réaction réussit encore pour la préparation de l'acétate de brome, grâce au chlorure de brome, composé du même ordre que le protochlorure d'iode; mais elle ne s'applique plus quand il s'agit d'obtenir des sels de chlore. D'un autre côté elle ne peut fournir les composés de brome et d'iode qu'en mélange avec du chlorure de potassium formé en même temps; or, comme on le verra plus loin, ces sels négatifs sont si instables qu'il m'a été jusqu'à présent impossible de les séparer du chlorure, soit par l'emploi des dissolvants, soit par distillation sèche. En opérant de cette manière, je n'ai pu étudier que leurs produits de décomposition sous diverses influences. Mais comme la réaction peut être faite sur des quantités notables de matière, les résultats obtenus par cette voie m'ont été d'un grand secours pour l'interprétation des phénomènes en général. Ce procédé est, de plus, très-utile au point de vue théorique, parce qu'il démontre mieux que les autres qu'il y a réellement substitution d'iode au métal du sel. Dans la seconde méthode représentée par les équations II, on a l'avantage de ne mettre en présence que les corps que l'on veut combiner, et l'on n'obtient aucun résidu étranger. Ce procédé est donc commode pour obtenir des produits purs, son exécution est facile. Malheureusement il ne peut s'appliquer qu'à un petit nombre de cas. Pour ce qui concerne les sels halogènes négatifs, il ne peut servir qu'à la préparation des sels de chlore, les acides hypobromeux et hypoiodieux anhydres n'étant pas connus. Dans le cas particulier des sels de chlore il m'a été d'un grand secours; car c'est la seule voie possible pour les former; de plus, il m'a présenté ce réel avantage qu'en appliquant aux sels de chlore ainsi obtenus la réaction III', j'ai pu préparer des sels d'iode purs.

chlore, j'ai cherché à déplacer le chlore comme on déplace un métal par un autre, et à former des sels de brome et d'iode d'après la troisième méthode.

On peut prévoir que si les réactions se font dans le sens indiqué par la théorie, ces composés, formés pour ainsi dire à l'encontre des affinités normales, doivent jouir d'une grande instabilité; c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. Cette instabilité s'opposera sans doute à la généralisation des faits que j'ai particulièrement étudiés pour le type acétate, à cause des conditions limitées dans lesquelles il faut opérer¹.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, je dois discuter la manière générale dont il convient d'envisager la constitution des composés nouveaux qui font l'objet de ce travail; et interpréter mes résultats dans les diverses théories qui ont partagé l'opinion des chimistes.

Si on veut conserver au mot *sel* son sens rigoureux et primitif, et n'admettre comme tels que les composés contenant un métal, il est évident que ces corps ne sont pas de véritables sels: mais tout au moins alors doit-on admettre, et c'est là le point essentiel, qu'ils présentent avec les vrais sels une grande analogie de constitution et de disposition moléculaire.

Cette analogie est une conséquence des faits, comme je vais chercher à le démontrer; elle est donc indépendante de toute théorie.

Nous avons vu, en effet, que les conditions de production de ces composés sont les mêmes que pour les sels; l'acé-

¹ Mes principales expériences ont porté sur le type acétate; car, après un certain nombre d'essais préliminaires, j'ai pu m'assurer qu'il se prêtait le mieux au genre de recherches que je voulais exécuter; il présente, en outre, le bénéfice d'une matière première commerciale et peu coûteuse. J'ai cependant démontré par expérience que les réactions observées avec l'acide acétique peuvent s'appliquer à ses homologues et à ses isologues. Quant aux composés minéraux, ils ne m'ont jusqu'à présent donné que peu de résultats satisfaisants.

tate de brome par exemple se forme par la réaction du chlorure de brome sur un acétate métallique, comme l'acétate de mercure par la réaction du chlorure de mercure sur l'acétate de soude.

Dans un sel on peut déplacer un métal par un autre, équivalent pour équivalent, pourvu que le second soit plus oxydable que le premier: or, on le verra plus loin, j'ai démontré par un certain nombre d'exemples qu'un fait analogue se produit avec les sels négatifs; ainsi le chlore de l'acétate de chlore peut être déplacé et remplacé par le brome, l'iode et des métaux. Si je n'ai pu essayer sur ces corps toutes les réactions qui caractérisent les sels, celles du moins qu'il m'a été permis de tenter, et ce sont les plus capitales, ont répondu positivement; d'où je conclus que tout en n'étant pas des sels proprement dits, puisqu'au lieu de métaux ils contiennent des métalloïdes, ces composés en ont cependant les allures générales et pour cette raison je propose de les appeler sels négatifs.

Ceci posé, la notation au moyen de laquelle on représentera la véritable constitution des sels négatifs dépend uniquement de la théorie adoptée pour expliquer la constitution des sels eux-mêmes. Quant à la nomenclature, pourvu qu'elle ne laisse pas d'issue à de fausses interprétations et qu'elle soit d'un usage commode, je n'y attache qu'une importance secondaire ¹.

Si l'on envisage avec BERZELIUS, un sel comme une combinaison de deux composés, l'un électronégatif ou acide, l'autre basique électropositif; l'acétate de chlore se représentera par la formule rationnelle $C^4H^3O^3,ClO$ (a. n.) et sera considéré comme une combinaison d'acide acétique anhydre et d'oxyde

¹La nomenclature que j'ai adoptée m'a paru la plus simple; elle est, du reste, tellement répandue parmi les chimistes qu'elle ne peut donner lieu à aucune erreur; enfin, elle a l'avantage de s'appliquer aussi bien à la théorie dualistique qu'à la théorie unitaire.

de chlore faisant fonction de base : ce sera un acétate d'oxyde de chlore ou par abréviation acétate de chlore ; comme on dit acétate de zinc, acétate d'éthyle.

Cette manière de voir rend parfaitement compte des propriétés du composé, comme elle le fait du reste de celles des sels en général : ainsi, l'oxyde de chlore préexistant dans le corps, on s'explique naturellement sa propriété de détonner sous l'influence de la chaleur ; l'eau transforme le produit en un mélange d'acides acétique et hypochloreux hydratés, parce que les deux corps, bien que combinés, mais préexistants, se comportent dans cette circonstance comme s'ils étaient libres.

Dans la théorie de DAVY l'acétate de chlore doit s'écrire $C^4H^3O^4,Cl$ (a. n.) et représente une combinaison de chlore et du composé hypothétique $C^4H^3O^4$ (a. n.).

D'après les idées émises par LONGCHAMP sur la constitution des sels, on aurait $C^4H^3O^2,ClO^2$ (a. n.) ou une combinaison d'acétyle et de bioxyde de chlore (hypothétique).

Je ne m'arrêterai pas davantage à ces deux opinions, qui se rattachent à des théories de passage, et j'aborde immédiatement l'interprétation des phénomènes dans la théorie dite *unitaire*. Si nous nous rangions du côté de l'opinion des chimistes qui prétendent que les réactions ne peuvent en rien nous éclairer sur la constitution moléculaire des corps, et qui d'après cela ne veulent admettre que des formules brutes, nous écririons l'acétate de chlore sous la forme $C^4H^3O^4Cl$ (a. n.), qui est aussi celle de l'acide monochloracétique dont il diffère cependant d'une manière si frappante ; toute discussion ultérieure devient dès lors impossible ; mais telle n'est pas notre pensée.

J'admets, avec la plupart des chimistes, l'utilité des formules rationnelles, destinées à résumer les principales réactions d'un composé et en même temps à donner, non la solution définitive de l'arrangement des molécules, mais au moins une délimita-

tion entre les éléments semblables qui dans le composé jouent des rôles distincts¹.

Dans la théorie unitaire modifiée et telle qu'elle est généralement usitée maintenant, l'interprétation des phénomènes me paraît simple et unique. Par son mode de formation et toutes ses propriétés, l'acétate de chlore se rattache au type eau (H^2O) aux mêmes titres que l'acide acétique lui-même; plus spécialement il se rattache au type acétate, parce que l'un des atomes d'hydrogène est représenté par de l'acétyle, et il en diffère par ce que le second atome au lieu d'être représenté par un métal l'est par un métalloïde électro-négatif, le chlore; à ce titre il appartient au type oxyde de chlore.

L'acétate de chlore $(\begin{smallmatrix} C^2H^3O \\ Cl \end{smallmatrix} \} O)$ est donc intermédiaire entre l'acide acétique anhydre $(\begin{smallmatrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{smallmatrix} \} O)$ et l'oxyde de chlore anhydre $(\begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} \} O)$, comme le protochlorure d'iode l'est entre le chlorure de chlore et l'iodure d'iode ($Cl^2 - ClI - I^2$), comme l'acétate de soude l'est entre l'acide acétique anhydre et l'oxyde de sodium $(\begin{smallmatrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{smallmatrix} \} O - \begin{smallmatrix} C^2H^3O \\ Na \end{smallmatrix} \} O - \begin{smallmatrix} Na \\ Na \end{smallmatrix} \} O)$:

Et cette manière de représenter la constitution de l'acétate de chlore n'est pas dans notre pensée un simple jeu de formules, nous croyons y voir une représentation fidèle des faits; car admettre qu'il est placé entre l'acide acétique anhydre et l'oxyde de chlore, c'est dire aussi qu'il participe des propriétés de chacun. On peut s'expliquer ainsi, d'un côté l'instabilité du composé qui détonne sous l'influence de la chaleur, d'un autre sa couleur claire et son point d'ébullition élevé. L'acide hypochlo-

¹La théorie unitaire, modifiée par GERHARDT, WILLIAMSON, WÜRTZ etc., est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'entrer dans plus de développements à ce sujet.

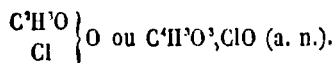
reux ne préexiste pas dans le composé, mais il s'y trouve en puissance, comme l'alcool dans un éther composé, comme la glycérine dans un corps gras neutre: du reste, n'en serait-il même pas ainsi, qu'il n'y aurait pas plus de difficulté à expliquer l'état d'équilibre instable d'un groupement moléculaire tel que $\left. \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^{\text{O}}} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right\} \text{O}$ formé contrairement aux affinités normales, comme l'est l'acide hypochloreux lui-même. On verra dans la suite avec plus de détails que toutes les autres propriétés de l'acétate de chlore s'expliquent naturellement dans la théorie unitaire. Quant à la valeur de cette théorie elle-même il n'entre pas dans mon sujet de la discuter; elle est assez forte par elle-même pour se passer du faible secours de mes expériences.

Dans une note insérée au *Répertoire de chimie pure*, à propos de mon premier mémoire sur cette question, M. WÜRTZ interprète mes résultats en admettant que ces composés sont des acides anhydres mixtes; il est facile de voir qu'au fond j'ai entièrement adopté cette opinion; car, dans la pensée de ce chimiste éminent, l'acide acéto-benzoïque anhydre représente une molécule d'eau, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par de l'acétyle et l'autre par le benzoïle radical de l'acide benzoïque au lieu de chlore radical de l'acide hypochloreux.

II. Partie expérimentale.

Sels négatifs.

1° *Acétate de chlore* (acétate de protoxyde de chlore-anhydride hypochloracétique).



Préparation. Le seul procédé applicable à la préparation de l'acétate de chlore, et en général des sels de chlore, est la syn-

thèse directe ou la combinaison de l'acide acétique anhydre et de l'oxyde de chlore ; heureusement cette méthode réussit parfaitement.

A 20^{sr},02 d'acide acétique anhydre, pur et refroidi par un mélange de glace et de sel, j'ai ajouté 17^{sr},08 d'acide hypochloreux liquide.

Les deux corps réunis dans les rapports des équivalents se sont mélangés immédiatement sans réaction apparente. Le liquide offrait au début une teinte rouge de sang. Conservé dans le mélange réfrigérant il s'est rapidement décoloré sans perte de poids et sans dégagement de gaz. Il est évident, d'après cela, qu'il y a combinaison ou tout au moins réaction quelconque. Pour m'assurer si les affinités de l'acide acétique pour l'oxyde de chlore étaient satisfaites, j'ai ajouté à une partie du produit ainsi obtenu un excès d'acide hypochloreux, qui lui a communiqué une teinte rouge persistante. En chauffant au bain-marie à 30 degrés, l'excès d'acide hypochloreux s'est volatilisé, et le liquide s'est de nouveau décoloré.

On obtient le même résultat, et plus simplement, en dirigeant un courant d'acide hypochloreux sec dans de l'acide acétique anhydre, entouré d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur jaune prononcée. Le gaz est bien absorbé et se combine immédiatement ; on chauffe ensuite à 30 degrés pour en chasser l'excès.

Le produit ainsi obtenu est liquide, jaune clair très-pâle, d'une odeur forte et irritante qui rappelle celle des deux corps combinés.

Chauffé vers 100 degrés il détonne avec violence, quelquefois avec production de lumière, quand on opère sur assez de matière. Quelques milligrammes chauffés dans un tube capillaire produisent un bruit semblable à celui d'une forte capsule.

Dans l'obscurité et dans la glace il se conserve assez bien ; mais à la lumière diffuse ou directe et à la température ordinaire il se détruit peu à peu en dégageant de l'oxygène et du chlore, il reste de l'acide acétique. Aussi, dans ces conditions, les bouchons des flacons où on le conserve sont projetés avec violence.

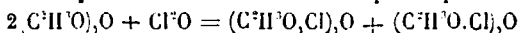
Il se dissout immédiatement et en toutes proportions dans l'eau en donnant un mélange d'acides acétique et hypochloreux hydratés ¹. La solution décolore, en effet, énergiquement le sulfate d'indigo, dégage de l'oxygène sous l'influence de la chaleur et présente toutes les réactions caractéristiques de ces deux acides : ce résultat démontre que les deux anhydrides s'étaient purement et simplement combinés sans donner de réaction plus complexe.

Les expériences suivantes établissent nettement la constitution de l'acétate d'oxyde de chlore.

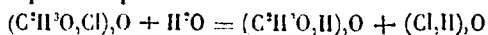
Action des métaux. J'ai fait réagir sur l'acétate de chlore, étendu de son volume d'acide acétique anhydre, pour éviter les explosions, un assez grand nombre de métaux, et j'ai reconnu que d'après leur mode d'action ils peuvent se diviser en trois classes.

La première comprend les métaux qui n'agissent que par leur présence. Ils décomposent l'acétate de chlore, soit à la température ordinaire, soit à 50 ou 60 degrés en chlore et oxygène qui se dégagent avec effervescence et en acide acétique anhydre sans qu'il se forme trace d'un sel, acétate ou chlorure. Nous avons dans cette classe parmi les métaux que j'ai essayés.

¹ Je représente la synthèse de l'acétate de chlore par l'équation.



la décomposition par l'eau par :



c'est-à-dire par de doubles décompositions.

1° Le platine ; fondu ou forgé , il est sans action à froid et à chaud ; mais le platine en éponge et le noir de platine décomposent l'acétate de chlore plus rapidement à chaud qu'à froid.

2° L'iridium en paillettes a une action nulle à froid , très-faible à chaud.

3° Le palladium forgé en lame est sans action à froid , mais agit énergiquement à chaud.

4° L'or et l'argent se comportent comme le palladium.

La seconde classe renferme les métaux qui décomposent l'acétate de chlore, soit à froid, soit à 50 degrés avec dégagement plus ou moins rapide de chlore, production d'un acétate du métal et formation de très-faibles quantités de chlorure, qui n'apparaît que comme un produit d'une action secondaire toujours assez faible. Ce sont :

1° Le sodium, qui donne une réaction énergique même à froid.

2° Le potassium, qui se comporte comme le sodium.

3° Le magnésium, action vive même à froid ; mais moins que pour le sodium.

4° L'aluminium, action lente d'abord, puis très-vive.

5° Le manganèse, action lente à froid, plus rapide à chaud. Il se forme une solution brune d'acétate de peroxyde ou de sesquioxyde.

6° Le fer, action vive, même à froid, au début et qui se ralentit bientôt, puis s'arrête par suite d'un dépôt d'acétate de peroxyde.

7° Le nickel, comme pour le fer. Production d'un acétate de peroxyde qui précipite en brun par l'ammoniaque.

8° Le zinc, action vive d'abord, puis ralentie par un dépôt d'acétate.

9° Le bismuth, action très-vive, dépôt d'acétate cristallisé.

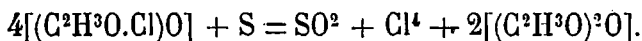
- 10° Le cuivre, action très-vive même à froid.
 11° Le plomb, action lente à froid, plus vive à chaud.
 12° Le cadmium, action très-vive même à froid.
 13° Le mercure, action très-vive même à froid.
 14° L'étain, action très-vive surtout à chaud.
 15° L'antimoine, comme l'étain.

La troisième classe comprendrait les métaux inactifs.

Je n'ai encore trouvé que le chrome et le platine fondu qui soient dans ce cas.

Action des peroxydes. Le peroxyde de manganèse naturel en poudre ne produit d'effet ni à froid ni à chaud. Le peroxyde de plomb agit à chaud comme le platine en éponge, mais moins énergiquement.

Action des métalloïdes. L'acétate de chlore est vivement attaqué par le soufre. La réaction se fait avec bruissement et il se dégage un mélange de chlore et d'acide sulfureux; elle peut se formuler ainsi :



L'iode se dissout instantanément en se décolorant, il se dégage beaucoup de chlore sans production de chlorure d'iode, qui lui-même est décomposé (voir acétate d'iode). Le brome se comporte comme l'iode (voir acétate de brome).

Le phosphore donne lieu à une violente réaction et à un dégagement de lumière, il se forme de l'acide phosphorique et du chlore devient libre.

L'arsenic réagit très-vivement, s'il est ajouté en quantités trop fortes il peut même y avoir dégagement de lumière. Si on modère l'action on voit se dégager du chlore et il se forme au sein de l'acide acétique une masse blanche gélatineuse, que je me réserve d'étudier (acétate d'arsenic?).

Le silicium amorphe est sans action même à chaud.

Le charbon de bois et le graphite réagissent à chaud avec dégagement de chlore et d'acide carbonique.

Les composés binaires à éléments actifs réagissent également, comme si les deux éléments étaient isolés.

Ainsi l'iode de potassium dégage rapidement du chlore et il se forme de l'acétate de potasse et de l'acétate d'iode.

Le chlorure d'iode dégage du chlore et donne de l'acétate d'iode.

Les sulfures de cuivre, de bismuth etc. dégagent du chlore, de l'acide sulfureux, et il se forme un acétate métallique.

L'arseniure de fer dégage du chlore, donne de l'acétate de peroxyde de fer et le même composé gélatineux observé avec l'arsenic seul.

Les matières organiques telles que le sucre, l'alcool etc. s'oxydent à chaud aux dépens de l'acétate de chlore et dégagent le chlore.

On peut donc dire, d'une manière assez générale, que presque tous les corps plus électro-positifs que le chlore le chassent de sa combinaison acétique, tantôt en donnant des acétates, tantôt en s'oxydant simplement, comme ils le feraient en présence de l'acide hypochloreux; enfin quelques-uns décomposent l'acétate de chlore par action de présence.

Bien que la composition et la constitution de l'acétate de chlore soient déjà établies par son mode de production et ses propriétés si caractéristiques, j'ai cru utile d'appuyer ces résultats sur une analyse directe. Je me suis contenté du dosage du chlore, la détermination du carbone et de l'hydrogène étant rendue très-difficile par la violence avec laquelle le produit détonne. Du reste cette vérification est suffisante.

J'ai dissous un poids déterminé de matière dans l'eau, et la solution réduite par l'acide sulfureux a été précipitée par le nitrate d'argent.

0^{gr},370 de matière ont donné

0^{gr},580 de chlorure d'argent, correspondant à

38^{gr},77 % de chlore.

La formule (C²H³O,Cl),O exige

37^{gr},566 % de chlore.

2^o Acétate de brome (anhydride hypobrom acétique¹).

Je n'ai fait qu'entrevoir ce composé. On peut chercher à l'obtenir.

a) Par l'action du protochlorure de brome sur un acétate métallique. Cette réaction, qui ne peut fournir le corps à l'état de pureté, servira seulement à l'étude des produits de décomposition.

b) Par l'action du brome sur l'acétate de chlore. Quand on verse quelques gouttes de brome dans l'acétate de chlore, les deux liquides se mélangent avec une teinte rouge foncé, mais peu à peu il se dégage du chlore, et la liqueur se décolore complètement. Au bout de quelques heures, le produit détonne spontanément. Ce peu de stabilité rend son étude très-difficile. L'iode le décompose avec mise en liberté de brome et production d'acétate d'iode. Les métaux agissent sur lui dans le même sens que sur l'acétate de chlore.

3^o Acétate d'iode.

Préparation. J'ai d'abord cherché à obtenir l'acétate d'iode par l'action du protochlorure d'iode sur un acétate métallique, espérant que la réaction se ferait comme l'indique l'équation.



Lorsqu'on mélange de l'acétate de soude sec en poudre et du protochlorure d'iode dans les rapports des équivalents, la

¹ Formule probable (C²H³O.Br),O.

masse s'échauffe, et au bout de quelque temps l'odeur forte et irritante du chlorure d'iode a disparu, sans qu'il y ait eu dégagement de gaz ou de vapeur; on peut même chauffer au bain-marie à 100 degrés sans rien changer à l'état des choses: la masse est brune et contient de l'iode libre.

Pour séparer l'acétate d'iode, que je supposais formé, du chlorure de sodium, j'ai essayé de soumettre le produit brut de la réaction précédente à l'action de la chaleur, mais il s'est immédiatement établi une réaction tumultueuse qui sera étudiée plus loin avec détails. Après cet échec j'ai dû recourir aux dissolvants: l'eau, l'alcool absolu, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, employés successivement, ne m'ont pas conduit davantage au but que je voulais atteindre. Je n'ai obtenu par ces moyens que des produits de décompositions secondaires provoquées par les dissolvants eux-mêmes¹. Malgré cela les résultats obtenus ainsi, convenablement étudiés et interprétés, m'ont été très-utiles en me donnant la conviction que l'acétate d'iode existait et s'était formé dans la première phase de la réaction. C'est appuyé sur cette conviction que j'ai cherché à tourner la difficulté en préparant d'abord l'acétate de chlore et par son intermédiaire l'acétate d'iode pur.

J'ai surtout fixé mon attention sur la décomposition sèche qu'éprouve le produit brut de la réaction du protochlorure d'iode sur l'acétate de soude; dès qu'on chauffe la cornue avec quelques charbons, il se dégage des torrents de gaz et beaucoup d'iode est mis en liberté. Si l'on a soin de relier le ballon tubulé dans lequel est fixé l'allonge, à des tubes en *u* bien refroidis et

¹ D'après les propriétés de l'acétate d'iode pur, obtenu par une autre voie, le seul dissolvant qui pourrait réussir est l'acide acétique anhydre lui-même, dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise très-facilement. Ayant échoué dans un premier essai, je n'ai pas pu le répéter à cause de la grande quantité de réactif nécessaire.

terminés par un tube de dégagement qui débouche sur une cuve à mercure, on pourra recueillir dans le ballon tubulé et l'allonge de grandes quantités d'iode, dans les tubes en *u* un liquide assez volatil, enfin dans les éprouvettes un volume considérable de gaz. Il reste dans la cornue après expulsion de tout produit volatil une masse sèche blanche et pulvérulente, presque entièrement composée de sel marin.

Le liquide après purification, a été reconnu formé d'acétate de méthyle mélangé à une très-petite quantité d'iode de méthyle¹.

¹ Examen du liquide volatile condensé dans les tubes en *u*.

Ce liquide agité avec un peu de mercure, qui enlève l'iode libre, se décolore complètement et présente alors une odeur éthérée agréable, mêlée d'une odeur faiblement acide, due à la présence d'un peu d'acide acétique. Il a été distillé sur de la craie pour saturer l'acide acétique; presque tout a passé vers 50 degrés; ainsi purifié, il présente les caractères suivants: il est limpide, très-mobile, surnageant sur l'eau, par l'agitation il se dissout; son odeur est douce et éthérée; il brûle avec une flamme blanche, bleuâtre, sans mélange de vert et sans production de vapeurs d'iode. Son point d'ébullition est d'environ 55 degrés. Quand on fait passer les vapeurs de ce produit sur de la chaux pure, chauffée au rouge, et qu'on dissout ensuite la chaux dans l'acide nitrique étendu, le liquide donne un très-faible précipité jaune d'iodure d'argent, ce qui indique l'existence de traces d'un composé iodé volatil, mélangé au produit principal. En effet, le liquide en question prend toujours au bout de quelque temps une couleur jaunâtre. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

08^r,422 de matière ont donné :
 08^r,743 d'acide carbonique,
 08^r,295 d'eau.

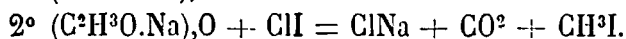
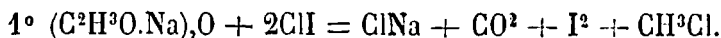
La formule $(C^3H^3O.CH^3)O = C^3H^6O^2$ exige

	Théorie.	Expérience.
C ³ = 36	48,64	48,01
H ⁶ = 6	8,10	7,76
O ² = 32	43,26	»
	<hr/>	
	74	100,00

La petite discordance entre le calcul et l'expérience tient à la présence du produit iodé qu'il est difficile d'éliminer complètement. Pour confirmer ces

Le gaz est un mélange en proportions variables d'acide carbonique (70 à 90 %) et de chlorure de méthyle (8 à 30 %)¹.

Si l'on n'envisage que la réaction finale et les divers produits qu'elle fournit, on peut formuler par les équations suivantes l'action du chlorure d'iode sur l'acétate.



Quand on opère avec des quantités équivalentes d'acétate et de chlorure, ces deux réactions sont secondaires, vu le peu de

résultats, j'ai constaté que par l'ébullition avec l'hydrate de potasse le produit se dédouble en acétate de potasse et alcool méthylique ; en même temps il se forme un peu d'iode de potassium, ce qui permet d'admettre par analogie que le produit iodé est de l'iodure de méthyle qu'il m'a été impossible d'isoler pur pour une analyse, vu sa faible proportion.

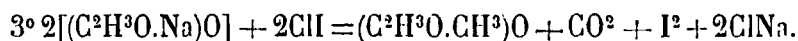
¹ Examen du gaz.

Le gaz recueilli sur le mercure trouble l'eau de chaux et peut être en grande partie absorbé par la potasse ; il contient, par conséquent, des proportions notables d'acide carbonique. Néanmoins, en examinant les portions de gaz recueillies alors que tout l'air de l'appareil a été expulsé, on trouve un résidu d'environ 8 à 10 % de gaz non absorbable. Ce résidu possède une odeur éthérée agréable, il brûle avec une flamme verte ; l'eau en dissout environ deux fois et demie son volume.

Analyse. On a mélangé dans un eudiomètre 42 divisions de gaz, 39 d'oxygène. Après l'explosion il restait 33 divisions. Après l'absorption par la potasse il restait 21 divisions d'oxygène pur. Il a donc disparu 18 volumes d'oxygène, dont 12 ont été employés à faire de l'acide carbonique et 6 à faire de l'eau. Ces résultats, joints aux autres propriétés, prouvent que le gaz en question est du chlorure de méthyle (CH^3Cl) = 2 vol.

La quantité de chlorure de méthyle formée varie avec les conditions de l'expérience ; elle augmente avec le rapport entre le chlorure d'iode et l'acétate ; ainsi, dans une expérience où ce rapport était de 2 équ. : 1, j'ai obtenu 66 % CO^2 et 34 % CH^3Cl ; dans une autre, où il était de 1 équ. CII : 1 équ. $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O.Na})_2\text{O}$, le gaz ne contenait que 8 % de chlorure de méthyle. Dans le courant d'une même expérience les premières portions de gaz contiennent toujours beaucoup plus de chlorure de méthyle que les dernières, qui quelquefois en sont exemptes. Ainsi la production du chlorure de méthyle semble liée à l'emploi d'un excès de protochlorure d'iode.

produit qu'elles donnent. Dans ces conditions la production de sel marin, d'iode, d'acétate, de méthyle et d'acide carbonique sont les phénomènes saillants, et on a



Mais si nous nous rappelons ce que j'ai dit plus haut, qu'au moment du mélange la masse s'échauffe, perd l'odeur du chlorure d'iode et peut être maintenue à 100 degrés, sans qu'il distille la moindre trace d'éther méthylacétique (bouillant à 55 degrés) et sans qu'il se dégage de l'acide carbonique, il semble évident qu'à ce moment de l'expérience *le chlorure d'iode n'existe plus*, et que cependant *il ne s'est pas formé d'acétate de méthyle*; ces phénomènes s'expliquent naturellement si on admet la production de l'acétate d'iode par substitution de l'iode au sodium. Cet acétate serait stable jusqu'à 100 degrés; mais à une température plus élevée il se décomposerait en iode, acide carbonique et éther méthylacélique.

Le mélange brut de chlorure d'iode et d'acétate donne avec l'eau un abondant dépôt d'iode, le liquide retient du sel marin, de l'acide acétique et de l'acide iodique.

Avec l'alcool absolu on obtient un liquide jaune qui brunit rapidement, dépose de l'iode et contient de l'acide iodique et de l'éther éthylacétique reconnaissable à son odeur.

Action de l'iode sur l'acétate de chlore.

Quand on ajoute de l'iode par petites portions à la fois à de l'acétate de chlore bien refroidi, il disparaît avec bruissement en mettant du chlore en liberté; au bout de quelque temps on voit se former des cristaux incolores qui, sous l'influence de la chaleur, de l'eau, de l'alcool, se comportent comme le produit de la réaction du protochlorure d'iode et de l'acétate de soude.

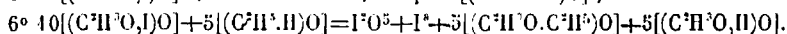
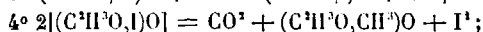
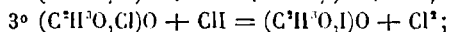
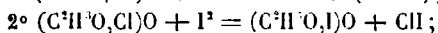
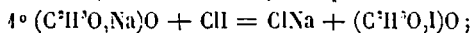
Cette expérience ne réussit pas toujours ; souvent l'acétate de chlore fait explosion dès l'addition des premières portions d'iode en brisant avec violence les vases dans lesquels on opère ; aussi ne peut-on agir que sur peu de matière à la fois, et il est difficile alors d'isoler le produit dans un état propre à l'analyse ¹.

En modifiant ce procédé de la manière suivante, je suis arrivé à un résultat satisfaisant.

On met en suspension dans 30 grammes d'acide acétique anhydre environ 15 grammes d'iode pur et sec en cristaux ; le vase qui contient le mélange est entouré d'eau froide, et on y dirige un courant de gaz hypochloreux bien sec ². A mesure

¹ J'en étais là de mes recherches sur l'acétate d'iode à l'époque de la publication de mon premier mémoire. En me fondant sur la composition de l'acétate de chlore, déterminée par expérience, sur les circonstances de la formation du sel d'iode et sur la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur et des dissolvants, j'avais cru pouvoir admettre la formule $(C^2H^3O.I)O$ qui rend compte le plus simplement possible des faits.

On a, en effet, pour expliquer la génération du produit, sa décomposition par la chaleur, l'eau et l'alcool, les équations suivantes :



² La préparation du gaz hypochloreux par le procédé de Gay-Lussac, modifié par M. Pelouze, ne laisse pas d'être assez délicate ; si le courant de chlore est trop rapide, l'oxyde de mercure précipité et fritté est attaqué avec trop d'énergie, on n'obtient que de l'oxygène, même en entourant le tube avec de la glace. Si, au contraire, l'oxyde de mercure a été chauffé trop longtemps, il s'attaque difficilement et seulement par places. Pour éviter ces irrégularités, j'emploie de l'oxyde de mercure précipité et simplement séché à 100 degrés, et au lieu de le soumettre à l'action du chlore pur, je fais passer à travers le tube un mélange d'à peu près volumes égaux de chlore et d'acide carbonique. Ce dernier modère l'action du chlore et a l'avantage d'entraîner le gaz hypochloreux formé dans

que le gaz arrive dans le liquide, l'iode se dissout, on voit se former à la surface une couche floconneuse jaune clair qui disparaît par l'agitation. Comme la température s'élève notablement, il convient de refroidir pour éviter la décomposition du produit qui prend naissance. Dans la première phase de l'opération il se dégage peu de chlore, cet élément se combinant à l'excès d'iode libre. A peu près au moment où tout l'iode a disparu, la solution présentant encore une teinte jaune foncé, on voit se former un abondant dépôt de cristaux blancs jaunâtres en aiguilles.

Si l'on continue à faire passer le courant d'acide hypochloreux, ces aiguilles disparaissent peu à peu, en même temps le chlore se dégage en abondance et avec effervescence, le liquide s'échauffe et se décolore complètement; il convient d'arrêter l'expérience quand cet effet est produit; au bout de très-peu d'instant on voit se précipiter une grande quantité de petits cristaux grenus, incolores, mais qui ne tardent pas à prendre à la lumière une teinte d'abord rosée, puis brune. Ainsi, selon le moment où on interrompt le passage du courant, on obtient les cristaux en aiguilles ou les cristaux grenus sensibles à la lumière. Cette succession de phénomènes a été observée dans plus de vingt expériences; elle se présente toujours avec une grande régularité, si l'opération est bien conduite. Occupons-nous d'abord des cristaux grenus formés évidemment par l'action ultérieure de l'oxyde de chlore sur les aiguilles; on peut les purifier facilement en décantant l'acide acétique anhydre qui les recouvre, et en lavant plusieurs fois avec de l'acide acétique anhydre et froid qui n'en dissout que peu. Après ces lavages on ajoute une quantité suffisante d'acide anhydre, et on chauffe à 60 degrés.

l'acide acétique anhydre. Grâce à cette précaution, la préparation de l'acide hypochloreux est devenue aussi régulière qu'on peut le désirer. Il suffit d'entourer le tube à oxyde de mercure d'un manchon rempli d'eau froide.

Les cristaux se dissolvent complètement sans colorer le liquide et en laissant un résidu insignifiant d'acide iodique qu'on sépare par filtration. La solution limpide et incolore laisse déposer par un refroidissement lent et dans l'obscurité complète des cristaux isolés à faces brillantes, de forme prismatique. Les faces sont des rhombes. Ces cristaux sont courts et leur volume peut atteindre cinq millimètres de côté. Ils sont remarquablement sensibles à l'action de la lumière directe ou diffuse, même au sein de leur eau mère acétique; au bout de quelques secondes ils prennent alors une couleur rose qui passe rapidement au brun. Ainsi colorés ils se dissolvent à chaud dans l'acide acétique anhydre sans lui donner une teinte sensible et se déposent de nouveau incolores par le refroidissement, de sorte que l'altération n'est pas très-profonde, au moins au début. La lumière artificielle d'un fort bec de gaz suffit pour les jaunir. Dans l'obscurité complète et à une température de 15 degrés au plus, ces cristaux se conservent bien; mais pendant les chaleurs de l'été tous mes échantillons se sont décomposés avec mise en liberté d'iode.

Pour isoler les cristaux de leur eau mère acétique, on les fait égoutter aussi parfaitement que possible, on les étend quelques instants sur une brique en plâtre bien sèche, en évitant avec soin l'accès de la lumière et de l'humidité; enfin on entraîne les dernières traces d'acide acétique anhydre par un courant d'air très-sec à 50 degrés. On réussit d'autant mieux que les cristaux sont plus volumineux et mieux isolés. On les conserve dans un tube scellé à la lampe et entouré d'un étui en carton. Malgré toutes ces précautions indispensables, ils brunissent toujours à la longue; leur odeur est forte et piquante.

Exposé à l'air, ce produit tombe rapidement en déliquescence avec mise en liberté d'iode. Dans l'eau et l'alcool absolu il se décompose instantanément avec dépôt d'iode, production d'a-

cides iodique et acétique hydratés, et dans le cas de l'alcool il se forme en outre de l'éther acétique. Chauffés à 100 degrés dans un courant d'air sec, les cristaux dégagent constamment de petites quantités d'iode par suite d'une décomposition lente. Au-dessus de 100 degrés ils se décomposent brusquement avec une faible explosion, et beaucoup d'iode devient libre. La réaction est tellement brusque qu'il est difficile de recueillir les produits de cette décomposition en opérant sur le corps sec. On peut la modérer en chauffant en présence d'un peu d'acide acétique anhydre. Avant que ce dernier entre en ébullition (par conséquent avant 140 degrés), il s'établit un dégagement tumultueux de gaz, et en employant un appareil semblable à celui qui m'a servi à étudier l'action de la chaleur sur le mélange d'acétate de soude et de chlorure d'iode, on trouve que les produits de la réaction sont l'iode, l'acétate de méthyle et l'acide carbonique pur, c'est-à-dire identiques avec ceux de l'expérience que je viens de rappeler. Cette ressemblance est surtout frappante quand on a suivi avec attention les deux opérations.

L'éther sec et froid ne les dissout pas immédiatement; mais au bout de quelque temps il s'établit une ébullition assez rapide, les cristaux disparaissent, de l'iode devient libre et l'éther contient un corps iodé dont la nature n'a pas été déterminée; la benzine sèche les dissout en les décomposant, et l'on obtient un produit qui présente les propriétés de la benzine monoiodée, qui se forme, comme nous le verrons plus loin, par la décomposition du benzoate d'iode. En étudiant l'action de l'acétate d'iode sur les divers groupes de corps, on arriverait probablement à des résultats intéressants. Cette partie de mon travail n'est qu'ébauchée, mais je me propose de la reprendre.

L'analyse élémentaire de ces cristaux, purifiés par trois cristallisations et séchés dans un courant d'air sec à 50 degrés, m'a conduit à d'autres résultats que ceux que j'attendais, mais qui,

tout en modifiant la formule assignée d'abord par analogie à l'acétate d'iode, ne changent pas l'ensemble des conclusions de mon premier travail.

Les détails de ces analyses sont consignés dans la note. ⁴

Les nombres obtenus conduisent à la formule $C^6H^9IO^6$.

D'après le mode de génération de ce corps et l'ensemble de ses propriétés chimiques, et surtout parce que l'iode s'y trouve

Analyses de l'acétate d'iode.

Je prouverai d'abord ce qui est bien nécessaire, vu les circonstances de sa formation, que le corps en question ne contient pas de chlore à côté de l'iode. En effet, 0^{gr},675 d'iodure d'argent obtenu en calcinant le produit avec de la chaux pure, dissolvant dans l'acide azotique étendu et précipitant par le nitrate d'argent, ont été traités à chaud par un courant de chlore sec : la perte a été de 0^{gr},260. En supposant l'iodure exempt de chlorure, la perte eût été de 0^{gr},262.

En second lieu, l'iode se trouve dans ce composé sous une autre forme que dans les dérivés iodés ordinaires, tels que l'acide iodoacétique; car en traitant le corps par l'eau, tout l'iode qu'il renferme se retrouve à l'état libre et à l'état d'acide iodique. En effet :

I. 4^{gr},067 de matière traitée par l'eau d'abord, puis par l'acide sulfureux jusqu'à réduction de l'acide iodique et dissolution de l'iode devenu libre, ont donné 0^{gr},835 d'iodure d'argent correspondant à iode % 42,28.

II. 4^{gr},472 de la même matière calcinée avec de la chaux pure ont donné, par le procédé ordinaire de dosage de l'iode dans les substances organiques, 4^{gr},128 d'iodure d'argent correspondant à iode % 41,41.

ANALYSES ÉLÉMENTAIRES.

Premier échantillon.

I. 4^{gr},052 de matière ont donné 0^{gr},857 d'acide carbonique. — 0^{gr},268 d'eau.

II. 4^{gr},472 de matière ont donné 4^{gr},128 d'iodure d'argent } Dosage à la chaux.

III. 0^{gr},8675 de matière ont donné 0^{gr},662 d'iodure d'argent }

IV. 4^{gr},067 de matière ont donné 0^{gr},835 d'iodure d'argent. — Dosage à l'eau.

Deuxième échantillon.

V. 4^{gr},052 de matière ont donné 0^{gr},879 d'acide carbonique. — 0^{gr},280 d'eau.

VI. 0^{gr},328 de matière ont donné 0^{gr},260 d'iodure d'argent.

Troisième échantillon.

VII. 4^{gr},058 de matière ont donné 0,865 d'acide carbonique. — 0^{gr},270 d'eau.

sous une autre forme que dans les dérivés de substitution iodée, je crois pouvoir donner à cette formule la forme rationnelle $(3C^2H^3O.I''')O^3$, qui nous montre qu'en se substituant au chlore de l'acétate de chlore, l'iode, au lieu de fonctionner comme radical monoatomique, joue le rôle de radical triatomique comme dans le trichlorure d'iode ($I'''Cl^3$, dérivé de Cl^3H^3). En est-il de même lors de la substitution de l'iode au sodium, dans l'action du protochlorure d'iode sur l'acétate de soude? Ou bien doit-on conserver cette réaction sous la forme que je lui ai d'abord donnée? En d'autres termes, existe-t-il deux acétates d'iode, l'un $(C^2H^3O.I)O$, l'autre $(3C^2H^3O.I''')O^3$? C'est ce que je ne saurais décider aujourd'hui d'une manière certaine; il me faudrait pour cela pouvoir isoler à l'état de pureté le produit engendré par le chlorure d'iode. Seulement l'analogie complète de propriétés chimiques des deux acétates, ainsi que la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode au moment du mélange du protochlorure d'iode et de l'acétate de soude, rendent très-probable leur identité ¹.

Les cristaux en aiguilles qui se déposent dans la première phase de la préparation de l'acétate d'iode, peuvent se purifier facilement quand on les lave une ou deux fois avec de l'acide acétique anhydre et qu'on les redissout à chaud dans ce liquide;

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

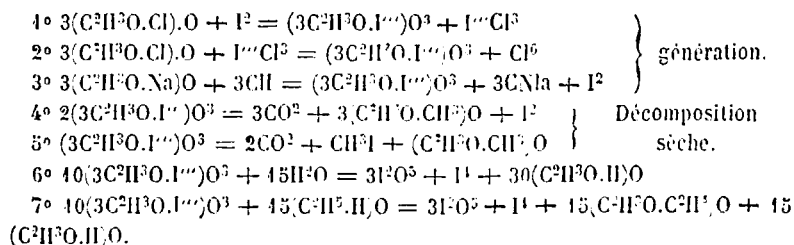
	Théorie.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C ^c =	72	23,68	22,21	»	»	»	22,78	»	22,30
H ³ =	9	2,96	2,83	»	»	»	2,95	»	2,83
I =	127	41,77	»	41,44	41,24	42,28	»	42,83	»
O ^c =	96	31,59	»	»	»	»	»	»	»
		<hr/>							
		304	400,00						

La perte de carbone qu'on observe dans toutes mes analyses, tient à la difficulté qu'on éprouve à éviter toute altération et la mise en liberté d'un peu d'iode.

D'après la nouvelle composition de l'acétate d'iode, on peut représenter sa génération et ses principales réactions par les équations suivantes :

par le refroidissement, ils se déposent de nouveau sous forme de magnifiques prismes aplatis de 2 à 3 centimètres de long, d'une couleur faiblement jaunâtre. Je n'ai pas pu réussir à isoler complètement ces cristaux de leur eau-mère acétique et les obtenir assez secs pour une analyse, parce qu'ils se décomposent, soit dans le vide, soit dans un courant d'air sec, en laissant un résidu grenu qui présente les propriétés et la composition de l'acétate d'iode. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'acide acétique anhydre que les premiers, aussi ne peut-on les laver sans perte notable. Leur odeur rappelle celle du chlorure d'iode. Chauffés vers 100 degrés, ils fondent; au-dessus de 100 degrés, ils se décomposent brusquement en donnant de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'acétate de méthyle et du protochlorure d'iode. L'eau les décompose sans dépôt d'iode avec production d'acides iodique, acétique, chlorhydrique et du composé soluble dans l'éther, qui se forme par l'action de l'eau sur les chlorures d'iode; à l'air humide ils jaunissent immédiatement et tombent en déliquescence. Ils sont solubles avec décomposition dans l'alcool, l'éther, la benzine, et on retrouve les produits de décomposition de l'acétate d'iode sous l'influence de ces différents liquides.

Le rapport entre le chlore et l'iode a été trouvé égal à celui des équivalents¹. Nous avons vu que sous l'influence d'un courant d'air sec à 50 degrés, les cristaux se décomposaient et lais-

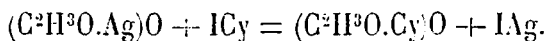


¹Un poids quelconque de ces cristaux imbibés d'acide acétique a été calciné

saient un résidu d'acétate d'iode (l'analyse VII a été faite avec un semblable résidu); d'un autre côté, ils se forment avant la mise en liberté de beaucoup de chlore, et l'acide hypochloreux les transforme en acétate d'iode avec effervescence de chlore; ces faits me conduisent à les considérer comme une combinaison d'acétate d'iode et de trichlorure d'iode dans les rapports de deux atomes du premier à un du second $[2(3C^2H^3O.I''')O^3.I'''Cl^3]$. On sait, en effet, que le trichlorure d'iode a une grande tendance à former des combinaisons doubles, cristallisées en belles aiguilles¹.

Acétate de cyanogène (ac. acéto-cyanique anhydre; acétate d'acide cyanique) $(C^2H^3O.CAz)O$.

J'ai d'abord essayé de préparer l'acétate d'oxyde de cyanogène par la réaction de l'iodure de cyanogène sur l'acétate d'argent, d'après l'équation



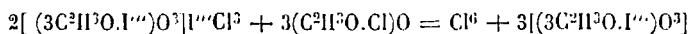
Mais cette méthode ne m'a fourni aucun résultat concluant. Je mets en note les observations faites à cet égard².

avec de la chaux, le résidu a été dissout dans l'eau et l'acide nitrique, et le liquide précipité par le nitrate d'argent.

0^{gr},939 de précipité fondu, traité par un courant de chlore, ont perdu 0^{gr},229, correspondant au rapport I : Cl = 3,65. Or on a :

$$I = 427 : Cl = 35,5 = 3,57.$$

¹L'équation suivante représente la transformation des aiguilles en acétate d'iode :

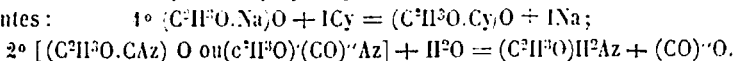


²L'acétate d'argent et l'iodure de cyanogène peuvent être mélangés à froid sans qu'il y ait réaction; si on chauffe doucement la masse, elle subit à un moment donné une demi-fusion qui se propage rapidement de l'endroit le plus chaud au reste du mélange; en même temps, la teinte passe du blanc au jaune verdâtre; une petite quantité d'iodure de cyanogène se sublime sous l'influence de la chaleur de la réaction. On voit évidemment, quand on dirige l'opération, que les deux réactifs ont été absorbés par la double décomposition prévue. Le

L'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent conduit beaucoup plus nettement au but que je voulais atteindre. Ces deux corps réagissent avec beaucoup d'énergie; aussi convient-il d'en opérer le mélange peu à peu et en refroidissant fortement.

Le procédé qui m'a paru le plus avantageux consiste à verser la quantité de chlorure d'acétyle sur laquelle on veut opérer (100 à 150 grammes) dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange de glace et de sel. On introduit par petites portions une quantité équivalente de cyanate d'argent. Si le refroidissement est assez grand, le mélange se fait sans réaction et présente l'apparence d'une bouillie épaisse; mais dès que le matras est retiré du réfrigérant, la double décomposition commence; il est alors très-facile de la modérer en plongeant le matras dans la glace. La réaction s'achève sans qu'il se dégage la moindre trace de gaz ou de vapeur. On obtient ainsi une masse sèche, pulvérulente, douée d'une odeur forte et piquante. Chauffée au bain-marie à 90 degrés, cette masse ne fournit aucun produit volatil; mais au-dessus de 100 degrés il se déve-

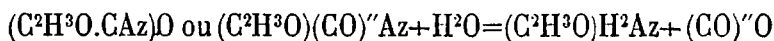
résidu est sec et ne dégage rien quand on le soumet à la température d'un bain-marie en ébullition; mais si on le chauffe à feu nu dans le but de séparer l'acétate de cyanogène, il détonne en brisant la cornue, et l'expérience est perdue. Une solution aqueuse ou alcoolique d'iode de cyanogène donne avec l'acétate d'argent un précipité jaune paille qui, lavé et séché, fait explosion à chaud en laissant un résidu abondant d'iode d'argent. Pendant l'ébullition d'une solution alcoolique ou aqueuse d'acétate de soude et d'iode de cyanogène, on observe un dégagement d'acide carbonique et la liqueur retient, outre l'iode de sodium, un corps qui présente toutes les propriétés de l'acétamide. La formation de l'acétamide peut s'expliquer par les deux doubles décompositions suivantes :



En traitant par l'eau le produit brut de l'action de l'iode de cyanogène sur l'acétate d'argent, on observe également une décomposition accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et de production d'acétamide. Ces faits permettent de soupçonner l'existence de l'acétate de cyanogène.

loppe un dégagement régulier d'acide carbonique, et en même temps il distille un liquide incolore mobile, d'une odeur forte et piquante; à la fin, lorsqu'on élève la température, il passe une assez grande quantité d'une huile qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline formée de longues aiguilles blanches.

En rectifiant le premier liquide et en recueillant à part les parties qui passent au-dessous de 85 degrés, on laisse dans la cornue un peu du corps solide mélangé à des traces d'acide acétique anhydre, et on obtient un liquide bouillant entre 80 et 85 degrés, d'une odeur forte et piquante, qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'acide cyanique. Il ne répand pas de fumée à l'air : malgré son point d'ébullition assez constant, ce liquide est un mélange en proportions variables d'acétate d'oxyde de cyanogène et de cyanure de méthyle avec des traces de chlorure d'acétyle échappé à la première réaction¹. Versé dans l'eau, il donne une vive effervescence due à un dégagement d'acide carbonique pur, et la solution retient de l'acétamide. Pour peu que le flacon dans lequel on le met soit humide, on voit ses parois se tapisser de belles aiguilles d'acétamide. Cette décomposition par l'eau prouve l'existence de l'acétate de cyanogène qui se dédouble comme le montre l'équation²



¹En effet, le produit neutre au papier réactif devient acide après l'addition de l'eau et contient un peu d'acide chlorhydrique et d'acide acétique libres. 28^r,610 de liquide décomposés par l'eau ont donné 08^r,435 de chlorure d'argent correspondant à 4,42 % de chlore et à 9,44 de chlorure d'acétyle. Il est facile d'enlever le chlorure d'acétyle en rectifiant le produit sur du cynate d'argent, qu'il ne faut cependant employer qu'avec ménagement; autrement la plus grande partie de l'acétate de cyanogène se décomposerait et le produit distillé ne renfermerait plus que du cyanure de méthyle. Après cette rectification, le liquide traité par l'eau ne devient plus acide.

²L'acétamide ainsi formée a été isolée de la manière suivante : on a versé peu

En rectifiant sur du chlorure de calcium et de la chaux éteinte le produit de l'action de peu d'eau sur le liquide primitif, on obtient un liquide neutre, bouillant à environ 77 degrés, qui présente la composition ¹ et les propriétés de l'acétonitrile

à peu le liquide bouillant à 80 degrés dans un ballon contenant de l'eau et muni d'un bouchon percé de deux trous ; par l'un d'eux passe un tube effilé par le bas et à pointe relevée servant à verser le liquide ; par l'autre on adapte un tube à boules contenant de l'eau. A chaque addition du liquide il se manifeste une vive effervescence. La dissolution aqueuse est saturée par du carbonate d'argent pour enlever l'acide chlorhydrique, filtrée, précipitée par l'hydrogène sulfuré pour éliminer l'argent dissout à la faveur de l'acide acétique, enfin évaporée à sec au bain-marie. Le résidu solide distillé donne un produit fusible à 80 degrés, qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline formée d'aiguilles très-solubles dans l'eau et l'alcool, d'une saveur sucrée, dégagant de l'ammoniaque pure par l'ébullition avec une solution concentrée de potasse, la solution retient de l'acétate de potasse. Soumis à l'analyse élémentaire, ce corps a donné les résultats suivants :

0^{sr},420 de matière ont donné 0^{sr},658 d'acide carbonique, 0^{sr},310 d'eau, nombres qui traduits en centièmes donnent :

	Théorie.	Expérience.
C ² = 24	40,67	42,72
H ⁵ = 5	8,47	8,20
Az = 14	23,72	»
O = 16	27,14	»
	<hr/>	
	59	100,00

Ces résultats ne sont qu'approchés à cause de l'impossibilité où je me trouvais de purifier complètement la petite quantité de matière dont je disposais ; mais joints à l'ensemble des propriétés, ils prouvent suffisamment que le produit analysé était bien l'acétamide.

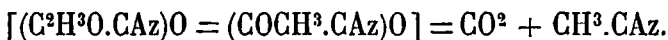
¹ Ce produit analysé a donné les résultats suivants :

I. 0^{sr},429 de matière ont donné 0^{sr},920 d'acide carbonique, 0^{sr},300 d'eau.

II. 0^{sr},365 de matière ont donné 0^{sr},885 de platine provenant de la calcination du chloroplatinate d'ammoniaque : nombres qui traduits en centièmes donnent :

	Théorie.	Expérience.	
		I.	II.
C ² = 24	58,53	58,48	»
H ³ = 3	7,31	7,76	»
Az = 14	34,16	»	34,28
	<hr/>		
	41		100,00

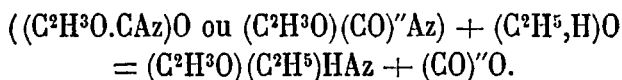
ou cyanure de méthyle. La production de ce corps est liée au dégagement d'acide carbonique observé lors de la distillation du mélange de cyanate d'argent et de chlorure d'acétyle, et s'explique par une décomposition partielle qu'éprouve dans cette circonstance l'acétate de cyanogène. Cette décomposition se représente nettement par l'équation suivante :



Comme le produit de la double décomposition entre le chlorure d'acétyle et le cyanate d'argent est parfaitement sec avant d'avoir subi l'action de la chaleur, on ne peut guère y admettre l'existence de l'acétate de cyanogène liquide en mélange avec du chlorure d'argent, et l'on est conduit à supposer qu'il se forme d'abord une modification solide de l'acétate de cyanogène, par exemple l'acide acétocyanurique anhydre. Ce dernier, par l'action de la chaleur, se transformerait partiellement en acétate de cyanogène liquide, tandis qu'une autre partie se décomposerait en acide carbonique et acétonitrile. Cette manière de voir s'appuie encore sur ce fait, qu'à 100 degrés le mélange de chlorure d'acétyle et de cyanate d'argent ne fournit aucun produit volatil, tandis que l'acétate de cyanogène bout à 80 degrés.

Le produit sec de la réaction du chlorure d'acétyle dégage de l'acide carbonique sous l'influence de l'eau et fournit de l'acétamide comme le liquide distillé.

L'alcool absolu versé dans le mélange de cyanure de méthyle et d'acétate de cyanogène dégage de l'acide carbonique avec production d'un corps qui paraît être de l'éthylacétamide; car, sous l'influence d'une solution de potasse il dégage une ammoniaque composée combustible. On a en effet



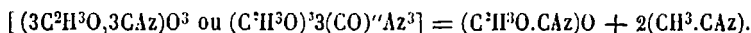
Je n'ai pu arriver à séparer par distillation fractionnée le cya-

nure de méthyle de l'acétate de cyanogène, ces deux corps ayant à peu près le même point d'ébullition ¹.

Un nombre assez considérable de dosages, faits sur des liquides obtenus dans diverses opérations, se rapporte assez bien à des mélanges d'à peu près parties égales des deux produits, ou d'un équivalent d'acétate et deux de cyanure ².

¹J'ai néanmoins observé que les premières portions qui passent sont plus riches en acétate de cyanogène que les dernières, de sorte que si on pouvait opérer sur de grandes masses de liquide, il est à espérer qu'on arriverait à isoler l'acétate de cyanogène pur.

²Ce qui permet de formuler la décomposition sèche de l'acide acéto-cyanurique anhydre (?) résultant de l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent de la manière suivante :



ANALYSES.

Premier produit.

- I. 0^{sr},419 de matière ont donné 0^{sr},760 d'acide carbonique. — 0^{sr},199 d'eau.
 II. 0^{sr},269 de matière ont donné 0^{sr},486 d'acide carbonique. — 0^{sr},129 d'eau.
 III. 0^{sr},426 de matière ont donné 0^{sr},670 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

Deuxième produit.

a) *Première portion de la rectification.*

- IV. 0^{sr},5145 de matière ont donné 0^{sr},887 d'acide carbonique. — 0^{sr},236 d'eau.

b) *Deuxième portion de la rectification.*

- V. 0^{sr},206 de matière ont donné 0^{sr},393 d'acide carbonique. — 0^{sr},109 d'eau.

Troisième produit.

- VI. 0^{sr},385 de matière ont donné 0^{sr},707 d'acide carbonique. — 0^{sr},1895 d'eau.

Quatrième produit.

- VII. 0^{sr},3345 de matière ont donné 0^{sr},610 d'acide carbonique. — 0^{sr},163 d'eau.

- VIII. 0^{sr},217 de matière ont donné 0^{sr},332 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

Cinquième produit.

- IX. 0^{sr},3595 de matière ont donné 0^{sr},664 d'acide carbonique. — 0^{sr},163 d'eau.
 X. 0^{sr},358 de matière ont donné 0^{sr},553 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

On obtient des résultats assez semblables aux précédents en remplaçant le cyanate d'argent par le sel de plomb correspondant; la réaction est moins vive, et par la distillation il se forme également un mélange d'acétate de cyanogène et de cyanure de méthyle; mais la proportion de ce dernier est beaucoup plus forte; dans quelques opérations je l'ai obtenu seul. Les autres cyanates se comportent comme les précédents; aucun d'eux n'offre autant d'avantages que le sel d'argent.

En résumé, tous les efforts que j'ai tentés pour obtenir l'acétate de cyanogène pur, ont échoué; néanmoins les faits précédents, et particulièrement l'action de l'eau sur le liquide volatil à 80 degrés, prouvent son existence dans ce liquide en mélange avec un des produits de sa décomposition sèche. On peut lui assigner les propriétés suivantes :

Liquide volatil, bouillant à 80 degrés, d'une odeur forte et piquante, brûlant avec une flamme pourprée. Conservé dans un tube scellé à la lampe, il brunit fortement à la longue en donnant naissance à des produits paracyaniques. L'eau et l'alcool le décomposent immédiatement avec un vif dégagement d'acide carbonique et production d'acétamide et d'éthylacétamide. La chaleur le dédouble en acide carbonique et cyanure de méthyle.

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Carbone.	49,46	49,27	»	47,01	52,03	50,08	49,73	»	50,37	»
Hydrogène.	5,30	5,32	»	5,09	5,87	5,46	5,41	»	5,03	»
Azote . .	»	»	22,24	»	»	»	»	21,63	»	21,84
Oxygène .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

La théorie donne pour :

L'acétate de cyanogène.		Le cyanure ² de méthyle.		Le mélange à parties égales.	
C ³ = 36	42,35	C ² = 24	58,53	C ⁷ = 84	50,29
H ³ = 3	3,53	H ³ = 3	7,31	H ⁹ = 9	5,38
Az = 14	16,47	Az = 14	34,16	Az ³ = 42	25,15
O ³ = 32	37,65	O = 00	0,00	O ³ = 32	19,18
	<hr/>		<hr/>		<hr/>
	85		41		443
	400,00		400,00		400,00

Le produit solide, qui passe en dernier lieu à la distillation du mélange de chlorure d'acétyle et de cyanate d'argent, se purifie facilement par une ou deux distillations, en ne recueillant que ce qui passe à environ 120 degrés. Il est blanc, fusible vers 70 degrés, bouillant entre 120 et 125 degrés; il cristallise par le refroidissement en une masse de longues et belles aiguilles. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool, d'une saveur légèrement sucrée; bouilli avec une solution concentrée de potasse, il dégage de l'*ammoniaque pure* en laissant un résidu d'acétate. Ces propriétés se rapportent assez bien à l'acétamide; mais les nombres fournis par l'analyse conduisent à le faire considérer comme de la diacétamide¹.

¹ Ce corps, d'après les recherches bibliographiques que j'ai faites, n'aurait pas encore été obtenu par d'autres réactions; cependant je ne voudrais rien affirmer à cet égard.

RÉSULTATS ANALYTIQUES.

Premier produit.

I. 0^{gr},329 de matière ont donné 0^{gr},5615 d'acide carbonique. — 0^{gr},205 d'eau.

Deuxième produit.

II. 0^{gr},268 de matière ont donné 0^{gr},471 d'acide carbonique. — 0^{gr},167 d'eau.

III. 0^{gr},3155 de matière ont donné 0^{gr},306 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

Troisième produit.

IV. 0^{gr},4075 de matière ont donné 0^{gr},696 d'acide carbonique. — 0^{gr},259 d'eau.

V. 0^{gr},428 de matière ont donné 0^{gr},735 d'acide carbonique. — 0^{gr},268 d'eau.

VI. 0^{gr},420 de matière ont donné 0^{gr},720 d'acide carbonique. — 0^{gr},2685 d'eau.

VII. 0^{gr},4285 de matière ont donné 0^{gr},423 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

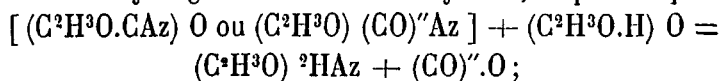
Quatrième produit.

VIII. 0^{gr},489 de matière ont donné 0^{gr},815 d'acide carbonique — 0^{gr},322 d'eau.

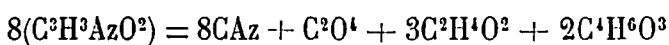
Ces résultats, traduits en centièmes, donnent:

	Théorie.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C ⁴ =	48	47,53	46,54	47,93	»	46,58	46,83	46,75	»	45,45
H ⁷ =	7	6,93	6,92	6,92	»	7,06	6,95	7,103	»	7,31
Az =	14	13,86	»	»	13,71	»	»	»	13,96	»
O ² =	32	31,68	»	»	»	»	»	»	»	»
	101	100,00								

La génération de la diacétamide s'explique assez difficilement; peut-être prend-elle naissance par une réaction secondaire de l'acétate de cyanogène sur de l'acide hydraté, d'après l'équation



il resterait alors à rendre compte de la formation de l'acide acétique hydraté; elle pourrait bien se rattacher à la mise en liberté de quantités assez notables de paracyanogène, qui se retrouve en mélange avec le chlorure d'argent après distillation. On a en effet



Action du chlorure de benzoïle sur le cyanate d'argent.

J'ai cru devoir étudier l'action du chlorure de benzoïle sur le cyanate d'argent; l'ensemble des phénomènes est à peu de chose près le même que dans la préparation de l'acétate de cyanogène. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre à une basse température sans dégagement de gaz ou de vapeur et avec production de chlorure d'argent; mais sitôt que l'on vient à chauffer le mélange, il s'établit une violente réaction accompagnée d'un dégagement abondant d'acide carbonique. En même temps il distille un liquide réfringent, d'une forte odeur d'amandes amères, bouillant vers 190 degrés et que l'analyse a démontré être du cyanure de phényle ou benzonitrile¹.

¹ Analyse du cyanure du phényle:

I. 0^{gr},3365 de matière ont donné 4^{gr},014 d'acide carbonique. — 0^{gr},160 d'eau.

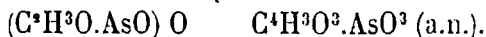
II. 0^{gr},332 de matière ont donné 0^{gr},300 de platine du chloroplatinate d'ammoniaque.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	Théorie.	Expérience.
C ¹ = 84	81,55	82,18
H ² = 5	4,85	5,28
Az = 14	13,60	12,77
	<u>103</u>	<u>100,00</u>

¹ J'ai cherché à la suite de ce travail et comme complément, à préparer l'acide

Acétate d'acide arsénieux (acide acéto-arsénieux anhydre).



L'acide acétique anhydre n'a pas d'action à froid sur l'acide arsénieux sec, mais sous l'influence d'une température voisine de son point d'ébullition, il en dissout un poids correspondant à un équivalent d'acide arsénieux pour une demi-molécule d'acide acétique. L'expérience réussit avec les deux variétés d'acide arsénieux. La dissolution se fait sans réaction apparente, on obtient ainsi une masse sirupeuse épaisse qui par le refroidissement se change en un produit solide, vitreux, transparent et incolore, soluble dans l'acide acétique anhydre et pouvant s'en séparer par le refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches.

Ce corps se conserve bien dans un flacon bouché, mais il attire promptement l'humidité de l'air; l'eau le transforme immédiatement en un mélange d'acide arsénieux et d'acide acétique hydraté.

cyanique anhydre, encore inconnu, par la double décomposition entre le cyanate d'argent et l'iodure de cyanogène, d'après l'équation $(Cy.Ag)O + ICy = Cy^2O + IAg$. Les deux corps bien secs se mélangent à froid sans effet; mais quand on chauffe le mélange, la réaction s'établit très-vite et continue d'elle-même avec énergie. Il se dégage beaucoup de gaz entraînant de l'iodure de cyanogène échappé à la réaction; il ne distille aucun produit et il ne reste dans le ballon que de l'iodure d'argent. Le gaz recueilli dans cette expérience est en partie et immédiatement absorbable par l'eau; la solution est acide et rougit fortement la teinture de tournesol; mais au bout de quelque temps elle réagit à la manière des alcalis; cette même solution bouillie avec de la potasse dégage de l'ammoniaque. L'odeur du gaz est forte et piquante, avec quelque chose d'aromatique. La partie du gaz non absorbable par peu d'eau est de l'acide carbonique formé par une réaction secondaire.

D'après ses caractères chimiques, le gaz absorbable par l'eau pourrait être l'acide cyanique anhydre cherché.

Vers 220 degrés il se décompose avec dégagement d'acide carbonique mélangé à une petite quantité d'hydrogène arsénié¹. Il passe en même temps de l'acide acétique hydraté et il reste dans la cornue un résidu abondant d'arsenic métallique.

Je n'ai pu constater la présence du cacodyle dans les produits de décomposition sèche.

D'après les quantités pondérables des deux corps qui se combinent, l'acétate d'acide arsénieux a une composition représentée par la formule $(C^2H^3O.AsO) O$ et se forme d'après l'équation

$$(C^2H^3O)^2O + (AsO)^2O = 2 (C^2H^3O.AsO)O.$$

Acétate d'acide borique (acide acéto-borique anhydre).

L'acide borique anhydre réduit en poudre fine se comporte vis-à-vis de l'anhydride acétique comme l'acide arsénieux. Il s'y dissout peu à peu à 140 degrés et donne une masse transparente vitreuse que l'eau décompose en acides acétique et borique hydratés. Cette masse est soluble à chaud dans l'acide acétique anhydre et cristallise par le refroidissement en aiguilles groupées en houppes. La distillation sèche fournit de l'acide acétique hydraté et un résidu brun, soluble en brun dans l'eau qui contient tout l'acide borique du corps soumis à l'expérience².

Combinaison d'acides sulfurique et acétique anhydres.

L'acide acétique anhydre, refroidi convenablement, absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre, sans se colorer d'une manière sensible: il se forme une masse gommeuse jaunâtre

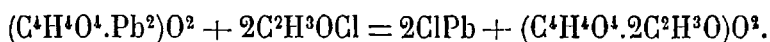
¹ En effet, le gaz possède une forte odeur d'ail et précipite en noir le nitrate d'argent.

² La formule probable de cette combinaison est $(C^2H^3O.BoO) O$.

qui se dissout complètement dans l'eau. La solution saturée par le carbonate de baryte, fournit à l'évaporation des cristaux qui présentent la composition du sulfacétate de baryte¹.

Combinaison d'acides tartrique et acétique anhydres.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés un mélange d'acides tartrique et acétique anhydres, le premier se dissout peu à peu en donnant une masse épaisse, transparente qui commence déjà à se décomposer vers 130 degrés en dégageant un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans lequel le volume de l'acide carbonique est un peu supérieur à celui de l'oxyde de carbone. Le même produit sirupeux peut s'obtenir par l'action du chlorure d'acétyle sur le tartrate de plomb, probablement d'après l'équation :



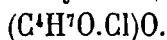
C'est aussi dans ces rapports que la combinaison directe peut se faire : sous l'influence de la chaleur les éléments de l'acide oxalique contenus virtuellement dans la molécule d'acide tartrique se séparent en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Combinaison d'acide acétique anhydre et d'acide phosphorique.

L'acide phosphorique anhydre se combine immédiatement et avec élévation de température à l'oxyde d'acétyle. Si l'on a soin de bien refroidir, on obtient une masse jaune et plastique comme de la cire. Si la température s'élève trop, ce qui arrive toujours quand on ajoute de trop grandes quantités d'acide phosphorique à la fois, la masse noircit par suite d'une réaction plus profonde.

¹ Analyse du sel de baryte : 1.06r,413 de matière ont donné 06r,304 sulfate

Butyrate de chlore (anhydride hypochloro-butyrique-butyrate de protoxyde de chlore).

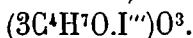


L'acide butyrique anhydre se combine directement à l'acide hypochloreux dans les mêmes conditions que l'acide acétique. On obtient un liquide jaunâtre dont les propriétés sont très-voisines de celles de l'acétate de chlore. Le produit détonne sous l'influence de la chaleur, se décompose lentement à la lumière, et se comporte avec l'eau, l'iode, le brome et les métaux comme son homologue acétique¹.

*Butyrate de brome*².

Entrevu seulement. Il s'obtient par l'action du brome sur le butyrate de chlore. Il est incolore, détonne à chaud et donne des réactions semblables à celles de son homologue acétique.

Butyrate d'iode (anhydride butyroiodeux, butyrate d'acide iodeux).



On peut préparer le butyrate d'iode comme l'acétate correspondant :

1° Par l'action du protochlorure d'iode sur le butyrate de soude, de potasse ou de zinc. Par le contact des deux corps en

de baryte; II. 0^{sr},229 de matière ont donné 0,169 de sulfate de baryte : nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Baryte (Ba ^o O) . .	48,33	48,45

¹ La formation et les réactions du butyrate de chlore se représentent par des équations homologues de celles que nous avons données à propos de l'acétate de chlore. L'analyse a fourni les résultats suivants :

0^{sr},427 de matière ont donné 0^{sr},486 de chlorure d'argent, correspondant à :

	Théorie pour la formule (C ⁴ H ⁷ O.Cl)O.	Expérience.
Chlore	28,97	28,15

² Formule probable (C⁴H⁷O.Br)O.

proportions équivalentes, la masse s'échauffe, devient pâteuse et l'odeur du chlorure d'iode disparaît. Sous l'influence de la chaleur il se dégage de l'acide carbonique en abondance et il distille un liquide qui présente les caractères du butyrate de trityle; en même temps de l'iode est mis en liberté. Si l'on emploie un excès de protochlorure d'iode, il se forme de plus un liquide volatil qui brûle avec une flamme verte, et qui paraît être le chlorure de trityle: on a en effet



L'action des dissolvants sur le mélange de chlorure d'iode et de butyrate ne m'a pas plus que dans les expériences sur l'acétate de soude, permis de séparer le butyrate d'iode formé du sel marin: l'eau donne un mélange d'iode, d'acide iodique et d'acide butyrique. L'alcool absolu fournit en outre du butyrate d'éthyle.

2° Lorsqu'on verse peu à peu de l'iode dans le butyrate de chlore, du chlore se dégage et il se forme un dépôt blanc de butyrate d'iode. Comme dans la préparation de l'acétate d'iode, il est plus convenable de faire arriver un courant d'acide hypochloreux dans l'acide butyrique anhydre, tenant en suspension de l'iode, jusqu'à disparition de l'iode. Je n'ai pas observé dans cette réaction la production d'une combinaison de butyrate d'iode et de chlorure d'iode. A mesure que l'iode disparaît, il se dépose un précipité blanc floconneux: ce précipité ne se dissout pas dans l'acide butyrique anhydre; mais si l'on vient à ajouter de l'acide acétique anhydre, il entre en dissolution à chaud (60 degrés) et par le refroidissement il se dépose sous forme de fines aiguilles blanches.

La chaleur décompose le butyrate d'iode brusquement avec mise en liberté d'iode, d'acide carbonique et de butyrate de tri-

tyl¹. Il ne s'altère pas sous l'influence de la lumière. L'eau et l'alcool agissent sur lui comme sur le produit de l'action du chlorure d'iode sur le butyrate.

L'analyse² conduit à la formule $(3C^4H^7O, I''')O^3$. L'histoire de ce corps est donc en tout semblable à celle de son homologue acétique et les équations qui représentent sa génération et ses transformations dans diverses circonstances sont analogues avec cette différence que le butyryle remplace l'acétyle et le trityle le méthyle.

Benzoate d'iode (anhydride iodobenzoïque).

L'anhydride benzoïque ne se combine pas à la température ordinaire avec l'acide hypochloreux : je n'ai donc pas pu réaliser la production du benzoate de chlore et par son intermédiaire celle du benzoate d'iode pur. J'ai dû me borner à l'étude de l'action du protochlorure d'iode sur le benzoate de soude sec. La marche de cette réaction est presque en tout point parallèle à celles de l'acétate et du butyrate de soude. Le mélange des deux corps, pris en proportions équivalentes, se fait avec une faible élévation de température. L'odeur du chlorure d'iode disparaît, la masse devient pâteuse et brune par la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode. Quand on chauffe à feu nu, il s'établit une violente réaction ; du gaz acide carbonique pur se dégage en abondance ; il passe dans le récipient, beaucoup d'iode, de l'acide benzoïque et différents produits qu'on

¹ La petite quantité de matière dont je disposais ne m'a pas permis de déterminer sûrement ce dernier produit ; mais, comme il se forme par l'action de la chaleur sur le mélange de chlorure d'iode et de butyrate, l'analogie permet d'admettre sa production.

² 0gr,543 de matière ont donné 0gr,335 d'iodure d'argent, correspondant à :

Théorie pour la formule $(3C^4H^7O, I''')O^3$	
Iode $\frac{o}{o}$	32,70

Expérience.	
	33,34

sépare facilement des deux premiers au moyen d'une lessive étendue de soude caustique. Il reste au fond de la lessive un liquide huileux dense et incolore.

Ce liquide est un mélange qui se sépare par la distillation fractionnée. J'ai pu en retirer :

1° De petites quantités de benzine.

2° Un liquide bouillant entre 185 et 190 degrés, qui forme les trois quarts de la masse totale.

3° Un corps solide bouillant à environ 250 degrés ; c'est après le précédent le corps le plus abondant.

4° Un liquide oléagineux bouillant vers 300 degrés.

Le liquide bouillant à 185 degrés se purifie aisément par distillation. 300 grammes de benzoate de soude en ont fourni environ 50 grammes. Après la distillation il présente toujours une teinte rougeâtre due à une décomposition partielle avec mise en liberté d'iode. On le décolore facilement en l'agitant avec du mercure, mais à la longue il se colore de nouveau. Sa densité est environ = 1,69 : sa densité de vapeur a été trouvée = 7,362¹. Il est insoluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool, l'éther, d'une odeur agréable rappelant celle de la benzine. Chauffé avec du sodium, il donne de la benzine, une substance noire charbonneuse et une petite quantité d'un hydrogène carboné, blanc, solide, volatil à une température élevée que je n'ai pu soumettre à l'analyse, mais qui pourrait bien être le phényle, obtenu récemment par l'action du sodium sur la benzine bromée. Soumis à l'analyse, ce liquide a donné

¹ Détermination de la densité de vapeur.

Poids du ballon rempli d'air, 48^{gr},395. Température, 10^o,5. Hauteur barométrique, 0^m,7526. Température finale, 251^o,5. Hauteur barométrique, 0^m,752. Poids du ballon avec la vapeur, 49^{gr},471. Volume du ballon à 10 degrés, 302 centimètres cubes. Volume de la bulle d'air mesurée à 10 degrés, 3,5. Densité de vapeur calculée d'après cela, 7,3628. La densité théorique pour la formule C⁶H⁴I = 2 vol. est = 7,02.

des nombres qui conduisent à la formule C^6H^5I qui est celle de l'iodure de phényle où de la benzine monoiodée¹ : la difficulté qu'on éprouve à opérer avec lui des doubles échanges me fait pencher vers la dernière constitution.

Le produit solide, bouillant à 250 degrés environ, s'obtient facilement pur par une ou deux cristallisations dans l'éther ou l'alcool ; par l'évaporation lente de ces solutions il se dépose en belles lames nacrées qui ressemblent à de la naphthaline. Il est insoluble dans l'eau, plus dense que l'eau, fond à 122 degrés et se fige par le refroidissement en une masse cristalline ; il se sublime facilement ; son odeur rappelle celle du premier composé. Les nombres donnés à l'analyse² conduisent à la formule de la benzine biiodée $C^6H^4I^2$, qui n'a pas encore été obtenue dans une autre réaction.

¹ Analyses élémentaires.

- I. 0^{gr},5595 de matière ont donné 0,720 d'acide carbonique. — 0,122 d'eau.
 II. 0^{gr},5295 de matière ont donné 0,672 d'acide carbonique. — 0,124 d'eau.
 III. 0^{gr},465 de matière ont donné 0^{gr},544 d'iodure d'argent ;
 IV. 0^{gr},415 de matière ont donné 0^{gr},490 d'iodure d'argent.

Ces résultats traduits en centièmes donnent

	Théorie.	I.	II.	III.	IV.
C ⁶ = 72	35,29	35,09	34,61	»	»
H ⁵ = 5	2,45	2,42	2,60	»	»
I = 127	62,26	»	»	63,22	63,80
	<hr/> 204	<hr/> 100,00			

- ² I. 0^{gr},265 de matière ont donné 0^{gr},1975 d'acide carbonique. — Eau perdue.
 II. 0^{gr},3415 de matière ont donné 0^{gr},283 d'acide carbonique — Eau perdue.
 III. 0^{gr},2945 de matière ont donné 0^{gr},2445 d'acide carbonique. — 0^{gr},037 d'eau.
 IV. 0^{gr},320 de matière ont donné 0^{gr},445 d'iodure d'argent.

Ces résultats traduits en centièmes donnent

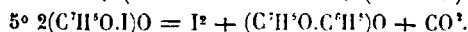
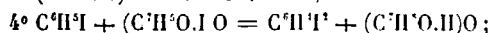
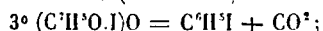
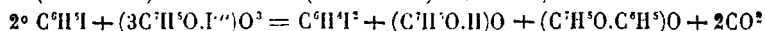
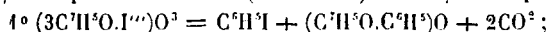
	Théorie.	I.	II.	III.	IV.
C ⁶ = 72	21,82	20,32	22,60	22,64	»
H ⁴ = 4	4,21	»	»	4,39	»
I ² = 254	76,97	»	»	»	75,15
	<hr/> 330	<hr/> 100,00			

Le liquide huileux, bouillant vers 300 degrés, ne s'obtient qu'en petites quantités, et je n'ai pas pu le débarrasser complètement de la benzine biiodée; mais comme il se dédouble par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse, en benzoate et phénate de potasse, on doit le considérer comme du benzoate de phényle¹. On voit, d'après ces résultats, que l'action du chlorure d'iode sur le benzoate de soude est parallèle à celle de ce chlorure sur l'acétate de soude; seulement ici la formation du benzoate de phényle est très-restreinte, tandis qu'avec l'acétate on obtient beaucoup d'éther méthylacétique et très-peu d'iodure de méthyle.

Action du protochlorure d'iode sur le nitrobenzoate de soude².

Quand on mélange équivalents égaux de nitrobenzoate de soude et de chlorure d'iode, la masse s'échauffe; l'odeur du chlorure d'iode disparaît, sans que rien se dégage. Nous admettons qu'à ce moment il s'est formé du nitrobenzoate d'iode. Quand on chauffe brusquement, il s'établit une réaction tellement vive que l'on perd tous les produits. Si, au contraire, on a soin de chauffer au bain de sable avec ménagements, l'acide carbonique se dégage régulièrement. Quand l'émission du gaz a cessé, on traite le résidu par une lessive de soude, qui dissout de l'iode, de l'acide nitrobenzoïque et le sel marin, et laisse un liquide oléa-

¹ En admettant que dans la première phase de l'opération il s'est formé du benzoate d'iode, on peut formuler sa décomposition sèche par les équations 1 et 2, si on prend la formule $(3C^2H^2O.I^2)O^3$ — 3, 4 et 5 pour $(C^2H^2O.I)O$.



² En collaboration avec M. R. Sengenwald.

gineux jaune, plus dense que l'eau, d'une odeur prononcée d'amandes amères, bouillant à environ 290 degrés, mais en se décomposant partiellement avec mise en liberté d'iode; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Le produit rectifié, soumis à l'analyse, a donné des résultats qui concordent avec la formule de la nitrobenzine monoiodée $C^6H^4(AzO^2)I^1$. La partie la moins volatile du produit brut, insoluble dans la soude, laisse déposer des aiguilles cristallines, obtenues en trop petites quantités pour une analyse, mais qui pourraient bien être la nitrobenzine biiodée. Ce résidu renferme également un corps se dédoublant par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse en nitrobenzoate et phénate de potasse (nitrobenzoate de phényle). La nitrobenzine iodée et le nitrobenzoate de phényle n'ont pas encore été obtenus dans d'autres circonstances. D'après ces résultats, on doit admettre l'existence du nitrobenzoate d'iode, et l'on voit qu'il se comporte comme le benzoate.

¹ Analyses de la nitrobenzine monoiodée.

I. 0^{sr},322 de matière ont donné 0^{sr},332 d'acide carbonique. — 0^{sr},046 d'eau.

II. 0^{sr},272 de matière ont donné 0^{sr},286 d'acide carbonique. — 0^{sr},040 d'eau.

III. 0^{sr},285 de matière ont donné 47°c,5 d'azote à 15 degrés de température et 739 millimètres de pression.

IV. 0^{sr},308 de matière ont donné 46°c,5 d'azote à 16 degrés de température et 742 de pression.

V. 0^{sr},293 de matière ont donné 0^{sr},280 d'iodure d'argent.

VI. 0^{sr},246 de matière ont donné 0^{sr},238 d'iodure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	Théorie.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ⁶ = 72	28,91	28,41	28,67	»	»	»	»
H ⁴ = 4	4,60	4,58	4,63	»	»	»	»
Az = 44	5,62	»	»	6,99	6,09	»	»
I = 127	51,00	»	»	»	»	51,64	52,28
O ² = 32	42,87	»	»	»	»	»	»
	<hr/>						
	249	100,00					

Action du protochlorure d'iode sur le bromobenzoate de soude ¹.

En chauffant le produit brut de l'action du protochlorure d'iode sur le bromobenzoate de soude, on observe un dégagement d'acide carbonique ; il passe à la distillation beaucoup d'iode et d'acide bromobenzoïque. Quand on traite le produit distillé par la soude, il reste un liquide huileux, dense, duquel nous avons pu retirer : 1° de la benzine monoiodée ; 2° une huile à point d'ébullition élevé, se dédoublant par l'hydrate de potasse en bromobenzoate et phénate, et renfermant par conséquent du bromobenzoate de phényle. Nous n'avons pas obtenu la benzine bromoiodée qui aurait pu se former : ici encore, comme tout à l'heure, la décomposition sèche est comparable à celle de l'acétate d'iode.

Combinaison des acides sulfurique et hypochloreux anhydres.

L'acide sulfurique anhydre et le gaz hypochloreux se combinent directement à la température ordinaire. Pour réussir facilement à obtenir ce produit aussi exempt que possible d'un excès d'acide sulfurique, il convient de ne pas opérer sur plus de 5 à 6 grammes d'acide sulfurique à la fois. La réaction se fait le mieux dans un tube en U d'un centimètre de diamètre, relié d'un côté par soudure à l'appareil générateur d'acide hypochloreux et élargi de l'autre en pointe, après qu'on y a condensé l'acide sulfurique anhydre bien pur.

Dès que le courant d'acide hypochloreux commence à passer, l'anhydride sulfurique se liquéfie en s'échauffant et prend une teinte rouge très-intense ; lorsque tout est liquéfié, on s'arrange de façon à ce que le gaz hypochloreux soit obligé de barboter à travers le liquide. Vers la fin de l'opération il faut maintenir le tube en U dans un bain-marie à 60 degrés pour éviter la soli-

¹ En collaboration avec M. R. Sengenvald.

dification de la masse qui a une grande tendance à cristalliser. On juge que l'opération est terminée lorsqu'il ne sort plus par la pointe de vapeurs blanches, mais de l'acide hypochloreux pur. Par le refroidissement le produit rouge brun foncé et visqueux se prend très-rapidement en une masse de fines aiguilles d'un beau rouge clair, semblables à de l'acide chromique. Lorsqu'on condense de l'acide hypochloreux sec dans de l'acide sulfureux liquide, il s'établit une réaction assez vive, dès que le vase sort du mélange réfrigérant; du chlore se dégage en abondance et il reste dans le ballon un liquide rouge foncé, épais, qui ne cristallise pas, mais qui présente des caractères semblables à ceux des cristaux rouges de la première expérience. On obtient facilement une dissolution du composé rouge, solide, dans l'acide sulfurique monohydraté, en faisant arriver jusqu'à refus du gaz hypochloreux dans de l'acide de Saxe fortement chargé d'acide anhydre; cette dissolution se prête à toutes les expériences qui n'exigent pas un produit pur.

Le composé solide cristallisé fond à 55 degrés; l'eau le décompose immédiatement en acides sulfurique et hypochloreux hydratés: l'hydratation se fait avec explosion, quand elle est trop rapide: chauffé brusquement au-dessus de 100 degrés, ce corps détonne; chauffé peu à peu, il se décompose lentement en acide sulfurique, chlore et oxygène. Les matières organiques, telles que la cellulose, le sucre etc., le réduisent avec incandescence. L'iode l'attaque énergiquement, dégage du chlore et se transforme en acide iodique.

J'ai établi la composition de ce produit en déterminant le rapport entre le chlore et l'acide sulfurique: les nombres trouvés conduisent à la formule $2S^2O^6, Cl^2O$ que nous écrirons $[4(SO^2)'', Cl^2]O^{51}$, en le dérivant de cinq molécules d'eau dans

¹ Pour établir la composition de ce produit, j'ai cherché à déterminer le rap-

lesquelles $4.H^2$ se trouvent remplacés par $4(SO^2)''$ et les deux autres atomes d'hydrogène par Cl^2 .

Tels sont les principaux faits que j'ai observés en poursuivant l'idée primitive de composer des sels à radicaux électronégatifs : je joindrai à l'exposé de ces recherches et comme appendices qui s'y rattachent indirectement : 1° l'action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique. Bien que les réactions auxquelles donnent lieu ces deux corps ne conduisent pas à la production d'un sel négatif, elles trouvent naturellement leur place ici, pour montrer que l'action du protochlorure d'iode sur un sel métallique diffère notablement de celle qu'il exerce sur un acide ;

2° Quelques observations que j'ai eu l'occasion de faire en préparant en grand le protochlorure d'iode pour les besoins de mon travail.

port entre l'acide sulfurique et le chlore, en opérant de la manière suivante : le coude du tube en U, où il a été préparé, est détaché du reste du tube et introduit immédiatement dans un flacon à large goulot bouché à l'émeril contenant un vase rempli d'une solution de potasse pure. On abandonne le tout pendant plusieurs jours, afin que l'hydratation se fasse lentement. Lorsque le produit rouge a disparu, le fond du flacon renferme une solution d'acide sulfurique, et le vase de l'hypochlorite de potasse avec excès de potasse. On ajoute de l'eau et on mélange le tout : la solution est partagée en deux parties égales ; dans l'une on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; dans l'autre le chlore au moyen du nitrate d'argent, après avoir préalablement réduit l'acide hypochloreux par l'acide sulfureux. Trois analyses faites sur trois produits différents m'ont donné :

$SO^2 : Cl = 4,86 - 4,67 - 4,91$. Théorie pour la formule : $2S^2O^2, Cl^2O - 4,50$.

Le petit excès d'acide sulfurique qu'on remarque dans ces analyses tient à l'impossibilité d'éviter toute trace d'humidité et la production d'acide sulfurique monohydraté qui n'est plus attaqué par l'acide hypochloreux.

1^{er} APPENDICE. *Action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique*¹.

Quand on verse du protochlorure d'iode par petites portions dans de l'acide phénique, il se dégage chaque fois des quantités considérables d'acide chlorhydrique, et il reste après l'addition d'un équivalent de chlorure pour un équivalent d'acide une masse épaisse, sirupeuse, colorée en brun par de l'iode libre. Cette masse, traitée par la soude, se dissout entièrement et la dissolution donne avec l'acide chlorhydrique un précipité (*a*) qui se réunit au fond de la liqueur sous forme d'une substance poisseuse; elle ne peut être distillée sans dégager d'abondantes vapeurs d'iode en même temps qu'il se produit de l'acide rosolique. Ce corps demi-fluide cède à l'alcool très-étendu et bouillant un corps solide qui cristallise par le refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches que l'analyse a démontré être de l'acide phénique biiodé². On peut distiller partiellement dans le vide et sans décomposition, le précipité (*a*) fourni par l'acide chlorhydrique: on obtient ainsi un liquide épais qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule de l'acide

¹ En collaboration avec M. R. Sengewald.

² Analyses :

I. 0^{gr},274 de matière ont donné 0^{gr},180 d'acide carbonique. — 0^{gr},029 d'eau.

II. 0^{gr},334 de matière ont donné 0^{gr},254 d'acide carbonique. — 0^{gr},039 d'eau.

III. 0^{gr},194 de matière ont donné 0^{gr},264 d'iodure d'argent.

IV. 0^{gr},304 de matière ont donné 0^{gr},406 d'iodure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent

	Théorie.	I.	II.	III.	IV.
C ⁶ H ⁴ I ² O.					
C ⁶ = 72	20,80	17,91	20,74	»	»
H ⁴ = 4	1,15	1,17	1,29	»	»
I ² = 254	73,41	»	»	73,54	72,17
O = 16	4,64	»	»	»	»
	<hr/>				
	346	100,00			

phénique monoiodé : dans ces circonstances l'acide phénique biiodé reste dans la cornue¹.

L'acide phénique monoiodé est liquide, sirupeux, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide phénique chloré, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se combine aux alcalis pour former des sels très-solubles dans l'eau et incristallisables, insolubles dans les lessives concentrées au fond desquelles ils se réunissent sous forme de masses poisseuses épaisses. La distillation à la pression normale le décompose; de l'iode devient libre, et il se forme de l'acide rosolique: il peut être distillé dans le vide.

L'acide phénique biiodé est solide, incolore, fusible vers 110 degrés, très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool étendu et surtout concentré, dont il peut se séparer sous forme d'aiguilles fines et blanches. La chaleur le décompose comme l'acide monoiodé même dans le vide. Ses sels alcalins sont solubles et incristallisables: son odeur est faible et rappelle celle du premier produit.

Ces deux dérivés iodés de l'acide phénique n'avaient pas encore été obtenus jusqu'à présent. On voit donc qu'ici la substitution iodée s'est portée sur l'hydrogène du radical phényle.

¹ Analyse de l'acide phénique monoiodé C^6H^5IO .

I. 0,378 de matière ont donné 0,470 d'acide carbonique. — 0,090 d'eau.

II. 0,298 de matière ont donné 0,325 d'iodure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent

	Théorie.	I.	II.
$C^6 = 72$	32,72	33,91	»
$H^5 = 5$	2,27	2,64	»
$I = 127$	57,72	»	58,26
$O = 16$	7,29	»	»
	<hr/>		
	220	400,00	

2° APPENDICE. *Recherches sur le protochlorure d'iode.*

L'histoire des combinaisons du chlore avec l'iode, telle qu'elle est admise aujourd'hui et reproduite dans tous les traités de chimie, se trouve résumée dans les quelques pages que BERZELIUS y a consacrées.

Il existerait deux composés distincts, le trichlorure (ICl_3) solide, jaune, en aiguilles cristallines; et le protochlorure *liquide* brun foncé, *soluble sans décomposition* dans l'eau. On obtient ce dernier soit en faisant passer du chlore sec sur un excès d'iode et en distillant le produit obtenu pour le séparer de l'excès d'iode, soit en chauffant un mélange d'iode et de chlorate de potasse. J'ai pu reconnaître que quelques points relatifs à l'histoire de ce corps étaient mal observés, ce qui m'a conduit à diriger quelques recherches de ce côté. Mon travail sur cette question était prêt lorsque j'ai eu connaissance d'un mémoire sur les composés de chlore et d'iode, publié en mars 1854, par M. J. TRAPP, dans les Bulletins de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg. Ce travail n'avait été reproduit nulle part: les faits nouveaux qu'il contient concordent assez bien avec ceux que j'avais observés, et enlèvent à mes recherches une partie de leur priorité; mais comme l'accord de nos résultats n'est pas complet, j'exposerai en peu de mots les observations de M. TRAPP et les miennes.

D'après l'auteur cité on obtient un protochlorure d'iode solide en faisant passer un courant rapide de chlore sec sur de l'iode fondu jusqu'à utilisation complète de l'iode; dans ce cas le nouveau chlorure distille et se solidifie dans le récipient sous forme de longs et beaux cristaux prismatiques, ayant souvent près d'un décimètre de long, d'un rouge hyacinthe foncé. Ces cristaux fondent à 25 degrés et le liquide cristallise par le refroidissement; ils se dissolvent dans l'eau avec dépôt d'iode et la

liqueur devient acide; enfin d'après les conclusions de l'auteur, le protochlorure liquide obtenu par l'un ou l'autre des procédés indiqués ci-dessus ne pourrait pas se transformer en sa modification solide. C'est par rapport à ce dernier point que mes résultats diffèrent entièrement de ceux de M. TRAPP. J'avais de mon côté, ignorant encore ses travaux, préparé le protochlorure solide; mais dans des circonstances plus variées et, je puis le dire, dans tous les cas où le protochlorure liquide peut se former. Mes expériences ont été faites pendant les froids de l'hiver. Voici les circonstances dans lesquelles j'ai obtenu ce corps à l'état solide:

1° J'ai fait passer à froid du chlore sec sur de l'iode (100 gr.); la masse s'est peu à peu liquéfiée en s'échauffant; lorsque tout l'iode avait disparu, j'ai distillé au thermomètre sur un excès d'iode en ne recueillant que ce qui passe à 101 degrés et j'ai rectifié une seconde fois. Le produit liquide a été partagé en deux parties à peu près égales. J'ai mis l'une dans un ballon scellé immédiatement à la lampe avant le refroidissement, et l'autre dans un ballon resté ouvert. Cette dernière portion n'a pas tardé à cristalliser lorsqu'elle eut atteint la température de 10 degrés, à la manière du soufre fondu et en dégageant une quantité sensible de calorique: en décantant avant solidification complète j'ai mis à nu une magnifique géode de cristaux. Le liquide du premier ballon scellé à la lampe s'est conservé tel indéfiniment, malgré une exposition à un froid de 5 à 6 degrés au-dessous de zéro; mais sitôt que la pointe a été brisée, il s'est produit un phénomène semblable à celui qu'on observe avec les solutions sursaturées de sulfate de soude: le liquide s'est rapidement solidifié en dégageant une quantité notable de chaleur.

2° J'ai préparé le chlorure solide en versant dans un ballon de 2^{lit},900 de capacité rempli de chlore sec à 4 degrés et à 750 millimètres de pression, et contenant par conséquent 8^{gr},660

de chlore, 31 grammes d'iode (quantité équivalente). Le chlore a été vivement absorbé. Il s'est formé un liquide foncé qui a persisté quelques heures, malgré un froid de près de zéro; mais au bout de ce temps il s'est complètement solidifié.

3° Par la distillation d'un mélange d'iode et de chlorate de potasse j'ai également obtenu un produit liquide d'abord, mais qui n'a pas tardé à se solidifier.

De ces expériences il faut conclure que le protochlorure d'iode fraîchement préparé peut affecter un état particulier liquide qu'il conserve plus ou moins longtemps, malgré un abaissement de température au-dessous de son point de solidification naturel; en d'autres termes, qu'il peut présenter, comme le phosphore fondu, une espèce d'inertie moléculaire qui l'empêche de prendre l'état solide à 25 degrés; mais il me paraît bien certain que l'état solide constitue l'état le plus stable et qu'entre le chlorure liquide et le chlorure solide il n'existe d'autre différence que la chaleur latente. Il est, du reste, évident que le procédé de M. TRAPP, pour préparer la prétendue modification solide, ne présente avec ceux qui étaient employés pour obtenir le chlorure liquide aucune différence essentielle et capable de donner un corps différent. Les cristaux fondent à 30 degrés et se solidifient à 25 degrés. Quand on étend le produit fondu sur la surface interne d'un grand ballon, la cristallisation commence en un point et rayonne de là dans tous les sens à de grandes distances, en formant de magnifiques houppes plates. Lorsqu'on conserve du chlorure d'iode solide dans un flacon près d'une fenêtre, on voit les parois du flacon dirigées vers la fenêtre se couvrir de cristaux prismatiques très-beaux et très-gros qui se superposent comme les marches d'un escalier.

Le fait de la solubilité du protochlorure liquide dans l'eau sans décomposition est également erroné. Du protochlorure préparé en été et constamment resté liquide, m'a toujours

donné un abondant dépôt d'iode par l'eau, comme le chlorure solide lui-même. L'eau contient de l'acide iodique, de l'acide chlorhydrique et un produit que l'éther peut lui enlever. Ce dernier reste après l'évaporation de l'éther sous forme d'un liquide brun soluble dans l'eau. Je n'ai pas établi la composition de ce corps; mais il est évident que ce ne peut être du protochlorure, comme le dit BERZELIUS, puisqu'il résulte de la décomposition de ce même protochlorure. Peut-être est-ce un oxychlorure. La connaissance de sa composition permettra de formuler par une équation la décomposition du protochlorure par l'eau.

J'ai déterminé la composition du chlorure solide par le procédé suivant : un poids quelconque est dissous dans l'eau; on ajoute assez d'acide sulfureux pour réduire l'acide iodique et dissoudre tout l'iode précipité. Le liquide incolore est partagé en deux parties égales : on a précipité chacune par le nitrate d'argent. L'un des précipités est lavé, séché et pesé; l'autre, lavé par décantation, est mis à digérer avec de l'iodure de potassium, puis lavé et pesé. Les poids des deux précipités permettent de calculer le rapport du chlore à l'iode (voy. GERHARDT et CHANCEL).

1° Poids du mélange de chlorure et d'iodure
d'argent = 9^{gr},465
2° Poids de l'iodure d'argent après conversion = 17 ,723
D'où l'on tire :

Iode . . . = 3 ^{gr} ,202	}	Rapport = 3 ^{gr} ,65
Chlore . . . = 0 ,876		

La théorie pour la formule ICl donne . . 3^{gr},57

J'ai cherché si le chlore ne se combine pas à l'iode dans d'autres proportions que celles de ClI et Cl²I, en versant dans des flacons de chlore d'une capacité connue de l'iode en poudre dans les proportions convenables pour former Cl²I — Cl³I² — ClI², et j'ai observé que toutes les fois que la quantité d'iode

excède celle nécessaire pour former le protochlorure, il reste de l'iode libre; lorsqu'au contraire le chlore est en excès, on obtient des mélanges en proportions variables de proto- et de trichlorure.



Vu et approuvé.

Paris, le 13 avril 1863.

Le Doyen de la Faculté des sciences,
MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.



DEUXIÈME THÈSE.

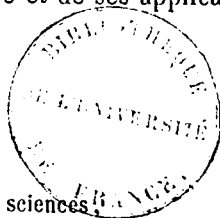
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

- 1^o De la polarisation rotatoire et de ses applications à la chimie.
- 2^o Densité des vapeurs.

Vu et approuvé.

Paris, le 13 avril 1863.

Le Doyen de la Faculté des sciences,

MILNE EDWARDS.

Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.